Mit dieser Erweiterung des Arbeitsfeldes ließ es sich nicht vermeiden, daß die einzelnen Arbeitsstellen des Prüfstandes an den verschiedensten Stellen des Werkes Oppau verstreut lagen. Hiermit waren dauernd große Unzuträglichkeiten verbunden, und die Firma entschloß sich daher im Jahre 1939, ein neues Gebäude für den Technischen Prüfstand zu erstellen. Dieser Neubau ist nun Ende 1940 bezogen worden. Den besten Aufschluß über die Ausdehnung der Arbeiten des Prüfstandes gibt vielleicht das Anwachsen der Belegschaft. Während diese anfänglich aus nur einigen Personen bestand, beträgt sie zur Zeit über 100 Personen. Man kann schon daraus ersehen, welchen Umfang die Versuchsarbeiten angenommen haben, und man kann wohl sagen, daß der Technische Prüfstand schon heute größenmäßig unter den Kraftstofflaboratorien Deutschlands, ja Europas, an erster Stelle steht.

Nach diesem allgemeinen Entwicklungsübersicht wird es interessieren, über einzelne Teilgebiete einiges nähere zu erfahren.

## Messung des Klopfverhaltens

Von der Praxis des Fahrbetriebes ausgehend, wurde zunächst nach der Abhörmethode an Mehrzylindermotoren gearbeitet und wurden für die damaligen Verhältnisse sehr zuverlässige Meßergebnisse erzielt. Auch Fahrversuche auf den Landstraßen wurden damals bereits ausgeführt. Da man jedoch bald erkannte, daß der Mehrzylinder-Motor für Klopfmessungen unzweckmäßig war, ging man zum Einzylinder-Klopfmotor über. Die ersten Versuchsmotoren wurden aus Hanomag-Einzylindermotoren umgebaut. Dazu trat an die Stelle des Abhörens die Messung durch den Springstift-Indikator mit elektrolytischer Zelle. Verschiedene Motoren dieser Bauart wurden entwickelt und gebaut und für die Überprüfung der inzwischen einsetzenden Leuna-Erzeugung sowie der Kraftstoffe des deutschen Marktes verwendet.

Eine weitere Verbesserung der Klopfmotoren und der Meßverfahren wurde durch Einrichtungen zur Veränderung der Verdichtung während des Betriebes erreicht. Bereits im Jahre 1929 war ein solcher Motor im Technischen Prüfstand gebaut worden, während bekanntlich der ähnlich gebaute amerikanische CFR-Motor erst im Jahre 1932 für die Kraftstoffprüfung eingesetzt wurde. Als dann die Devisenbeschränkungen die Einfuhr dieses international verwendeten Klopfmotors hinderten, wurde, auf den gewonnenen Erfahrungen fußend, ein besonderes Gerät, der I.G.-Prüfmotor, entwickelt und erprobt. Es ist inzwischen als I.G.-Prüfmotor in mehr als 250 Ausführungen bei fast allen deutschen Prüfstellen, aber auch im Auslande, in Verwendung und in Deutschland als Prüfgerät amtlich anerkannt.

Es lag nahe, die mit dem I.G.-Prüfmotor arbeitenden Prüfstellen in ihrer Arbeit zu unterstützen und einen Erfahrungsaustausch zu pflegen. Daraus ergab sich zwanglos eine Arbeitsgemeinschaft, die sich zunächst in kleinem Kreise mit Ringversuchen zur Feststellung der Meßgenauigkeit befaßte, seit etwa zwei Jahren jedoch als „Arbeitsgemeinschaft für Klopfmessung" fast alle deutschen Prüfstellen betreut und auch Fragen der Klopfmessung behandelt, die weit über die Messungen der Ringversuche hinausgehen. Die Tagungen dieser Arbeitsgemeinschaft finden traditionell in Oppau unter dem Vorsitz von Prof. Dr.-Ing. Wilke statt, und auch die Tagungsberichte gibt der Technische Prüfstand Oppau heraus.

## Weitere kraftstofftechnische Untersuchungen

Die rasche Entwicklung auf dem Gebiet des Kraftstoffwesens machte es notwendig, verschiedene Versuchsarbeiten auszuführen, die zur Klärung umstrittener Fragen beitrugen. So war längere Zeit der Betrieb der Vergasermotoren mit Schwerölen untersucht worden, um die Nachteile der seinerzeit aufgekommenen Schwerölvergaser nachzuweisen. Die Einführung der Alkoholbeimischung machte längere Versuchsreihen über die Auswirkung notwendig, und allerlei Arbeit mußte leider auch darauf verwendet werden, um die damals zahlreich auftauchenden „Kraftstoffverstärker" zu überprüfen und ihre Unbrauchbarkeit nachzuweisen.

Zur laufenden Arbeit des Technischen Prüfstandes zählt seit Jahren die Feststellung von Kraftstoffgütekennziffern der auf dem deutschen Markt befindlichen Markenkraftstoffe. Damit steht ein Tatsachenstoff zur Verfügung, wie er wohl an keiner auf gleichem Gebiet tätigen Untersuchungsstelle vorhanden sein dürfte.

Untersuchungen, die die Anpassung der Kraftstoffe an die praktischen Betriebsverhältnisse betreffen, wie guter Start im Winter oder Verhütung der Dampfblasenbildung im Sommer, führten zur Entwicklung von Sondergeräten und neuen Prüfverfahren. U. a. wurde für diese Arbeiten auch ein besonderer Kälteraum eingerichtet.

Die umfassenden Einrichtungen ermöglichten auch, neue, vor der Einführung stehende Erzeugnisse für den Betrieb von Kraftfahrzeugen zu überprüfen. So wurden seinerzeit das Anlaßmittel Supralin, der Kühler-Frostschutz Glysantin und das Obenschmieröl Autoxan erprobt und auch die ersten grundlegenden Versuche für den Betrieb mit Leuna-Treibgas ausgeführt. Auch Vorarbeiten für eine heute eingeführte Zündkerze mit hochfeuerfestem Isolator wurden vom Technischen Prüfstand geleistet.

## Zündwilligkeitsmessung

Neben den Arbeiten über Otto-Kraftstoffe ergab sich das Bedürfnis, auch die motorische Eignung von Diesel-Kraftstoffen zu untersuchen. Wie bei den Otto-Kraftstoffen führte auch hier die Entwicklung zum Einzylinder-Prüfdieselmotor mit veränderlicher Verdichtung, der insbesondere in Verbindung mit dem piezo-elektrischen Indikator als Gerät für die Zündwilligkeitsmessung sich bewährte. Dieser I.G.-Prüfdiesel ist heute in mehr als fünfzig Exemplaren an deutschen Prüfstellen der Erzeugung und Forschung eingesetzt und als genormtes Gerät anerkannt.

## I.G.-Versuchsmotor

Es erwies sich bei den Arbeiten am I.G.-Prüfmotor und I.G.-Prüfdiesel als zweckmäßig, einen Motor zu schaffen, in dem Kraftstoffe in Zylindern verschiedener

[redacted]



Bauart beurteilt werden konnten. Ein solcher steht nunmehr in dem vom Technischen Prüfstand Oppau in mehrjähriger Arbeit entwickelten I. G.-Versuchsmotor zur Verfügung. Dieser hat außer seiner Vielseitigkeit in der Anwendung den Vorzug, daß Sondereinrichtungen für die verschiedenartigsten Untersuchungen vorgesehen sind.

## Schmieröluntersuchungen

Bei der Wechselwirkung, die sich im Motor zwischen Kraftstoff und Schmieröl ergibt, mußten Untersuchungen über diese Zusammenhänge von Anfang an in das Arbeitsgebiet des Technischen Prüfstandes einbezogen werden. Von der ursprünglich ausschließlich analytischen Prüfung von Schmiermitteln führte der Weg im Ablauf der Prüfarbeit zu Sondergeräten für die Erforschung einzelner Schmierprobleme und zu umfangreichen Einrichtungen für die Erprobung der Schmierstoffe im Vollmotorversuch. Auch auf diesem noch wenig erforschten Gebiet konnte der Technische Prüfstand wertvolle Beiträge zur Lösung schwieriger Probleme geben.

## Motortechnische Sonderarbeiten

Neben den Arbeiten über Kraftstoffe für Vergaser- und Dieselmotoren wurden auch nah verwandte Gebiete gepflegt. So besteht heute z. B. lebhaftes Interesse an Motoren, die in Diesel- und Ottomotoren üblicher Bauart nicht verwendbare Kraftstoffe wirtschaftlich verarbeiten. Ein Beitrag hierzu sind die Untersuchungen über den Hesselmanmotor, die der Technische Prüfstand ausführte und die nachwiesen, daß dieser Motor ermöglicht, den Verwendungsbereich unserer Treibstoffe zu erweitern.

Im gleichen Sinne liegen jene Arbeiten, die am Kohlenstaubmotor weitergeführt werden, mit dem Ziel, Staub verschiedener Kohlen und auch aschefreien Kohleextraktes für günstigste Verbrennung vorzubereiten.

Ein Sondergebiet betreffen auch die Arbeiten zur Anwendung von temperaturanzeigenden Farben, die auf Anregung des Technischen Prüfstandes vom Ammoniaklaboratorium entwickelt wurden.

Schließlich sei noch auf die Arbeiten hingewiesen, die vom Technischen Prüfstand zur Untersuchung der Erwärmung von Autoreifen durchgeführt wurden. Es gelang, durch eine neuartige Meßmethode ausgezeichnete Einblicke in die Wärmeverhältnisse von Autoreifen zu gewinnen.

## Wärmetechnische Arbeiten

Die Arbeiten auf wärmetechnischem Gebiet, die, wie eingangs ausgeführt, ursprünglich das eigentliche Arbeitsgebiet der Abteilung bildeten, haben sich ebenfalls erweitert. Hier ist besonders die über ein Jahrzehnt ausgedehnte Schaffung eines Wärmeatlasses zu nennen, eines Sammelwerkes für Entwurf, Konstruktion und Prüfung von wärmetechnischen Apparaten, wie z. B. Verdampfern, Kühlern, Reaktionsöfen usw. Der Atlas enthält Diagramme über Wärmeübertragung, Untersuchungen von Apparaten und eine umfangreiche Sammlung von Stoffgrößen. Er befindet sich in ständiger Erweiterung. Eigene Arbeiten befassen sich mit der Messung von Stoffgrößen, z. B. der spezifischen Wärme, der Verdampfungswärme, der Zähigkeit, ferner mit der Ermittlung von Wärmeübergangszahlen, Druckverlusten, Reaktionswärmen und anderem. Die Prüfung und Schaffung von Hochdruckisolierungen wurde, der Entwicklung der neuen Synthesen entsprechend, bis auf 1000 Atmosphären ausgedehnt.

## Veröffentlichungen

Es liegt in der besonderen Art der Arbeiten des Technischen Prüfstandes, daß nicht nur die reine Forschung darin Berücksichtigung fand, sondern vielfach unmittelbar praktische Fragen behandelt werden mußten. Dies gilt insbesondere von den Arbeiten auf kraftstofftechnischem Gebiet, mit denen längere Zeit hindurch auch eine Unterweisung von technischen Hilfskräften für die Vertriebseinrichtungen verbunden war. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, durch Herausgabe von Fahrmeister-Handbüchern, Lehrtafeln, des Leuna-Kraftstoff-Handbuches und sonstiger Druckschriften Erkenntnisse und praktische Erfahrungen weiteren Kreisen zugänglich zu machen. Ebenso wurde in zahlreichen Vorträgen und Veröffentlichungen über die Arbeiten des Technischen Prüfstandes sowohl durch den Betriebsführer wie auch durch einzelne Mitarbeiter berichtet. Die im Anhang angeführte Liste der Veröffentlichungen mag ein Bild von der regen Tätigkeit auf diesem Gebiet geben.

Dieser kurze Überblick über die Entwicklung, die der Technische Prüfstand Oppau aus kleinsten Anfängen heraus nahm, konnte naturgemäß längst nicht alle Gebiete berühren, die an dieser Forschungsstätte bearbeitet werden. Er vermag aber vielleicht einen Eindruck von der Arbeit zu geben, die mit dieser Entwicklung verbunden war und in der der Technische Prüfstand zu einer weitbekannten Forschungsstätte wurde.

# rbeiten der Wärmetechnischen Abteilung im Technischen Prüfstand Oppau

Von Dr.-Ing. G. KLING

Die Arbeiten der Wärmetechnischen Abteilung bendeln die Gebiete der Thermodynamik, der Wärmebertragung und der Hydrodynamik. Neben den rein heoretischen Bearbeitungen und den verschiedensten aboratoriumsarbeiten ist ein weites Tätigkeitsgebiet urch Untersuchungen an Maschinen und Apparaten in en Oppauer Betrieben vorhanden. Die Vielseitigkeit der earbeiteten Probleme läßt es wünschenswert erscheinen, einer Auswahl von Arbeiten aus diesem interessanten ätigkeitsbereich zu berichten*).

## . Theoretische Arbeiten

Die Lehre von der Wärmeübertragung hat sich aus inem Teilgebiet der Physik in den letzten drei Jahrelnten allmählich zu einem weiten selbständigen Vissensgebiet entwickelt. Die mathematische Formulieung der Grundgesetze (Fourier, Newton, Péclét, Kirchoff usw.) und ihre Anwendungen auf die einfachen Körperformen (Platte, Rohr, Kugel) wurden schon im vorigen Jahrhundert geschaffen. Dagegen hat die Bestimmung der „Wärmeübergangszahl α", die anfangs als konstanter Beiwert angesehen wurde, später aber in ihrer Abhängigkeit von zahlreichen Stoffgrößen, Strömungseigenschaften und Apparatekonstanten erkannt wurde, allmählich zu einer Unzahl von Gleichungen geführt. Einen gewaltigen Auftrieb hat dann die Wärmeübergangslehre durch die erfolgreiche Anwendung der Ähnlichkeitsgesetze (Reynolds, Nusselt, Prandtl, Grashof) erfahren, deren Gleichungssysteme neuerdings immer mehr die alten einfachen empirischen Formeln verdrängen. Es handelt sich hier also um ein junges, in voller Entwicklung begriffenes Wissensgebiet der Ingenieurtechnik, das die verschiedensten technischen Prozesse der reinen Wärmeleitung, der natürlichen und erzwungenen Konvektion, der Kondensation und Verdampfung, der Destillation und Rektifikation, der Absorption und Trocknung, der Waschung und Extraktion umfaßt.

Für den Chemieingenieur, der sich täglich praktisch mit diesen Fragen zu befassen hat, ist es unmöglich, das umfangreiche vorhandene theoretische Material zu kennen. Vom Technischen Prüfstand werden daher seit Jahren die Arbeitsblätter zum „Wärmeatlas" herausgegeben und dauernd ergänzt. Der I. Band umfaßt die Wärmeleitung und -Strahlung, die Wärmeübertragung ohne Änderung des Aggregatzustandes und die Strömungsgesetze, der II. Band die Wärmeübertragung mit Änderung des Aggregatzustandes. Die Arbeitsblätter bestehen aus der „Legende", die in kurzer Zusammenfassung das jeweilige Wärmeübergangsproblem bespricht und Unklarheiten im Schrifttum zu klären sucht, und dem „Diagrammblatt", in dem α in einfachem Linienzug abhängig von den verschiedenen Einflußgrößen zu ermitteln ist. Im Anhang sind eine große Zahl von „Betriebsblättern" angefügt, in denen Meßergebnisse von Wärmeaustauschern angegeben sind, verglichen mit den Werten, die sich aus einer theoretischen Berechnung ergeben. Als Ergänzung zum Wärmeatlas wurde vom Verfasser eine „Stoffwertesammlung herausgegeben, in der die für den Wärmeübergang wichtigen Stoffgrößen nach eingehender Sichtung der Literaturwerte und meist auch nach eigener Neubearbeitung in übersichtlicher Diagrammform dargestellt sind. Dabei läßt die einfache, klare Form der Blätter nicht erkennen, welche gewaltige Vorarbeit in der Sichtung der in- und ausländischen Literatur, der Umrechnung unzähliger Meßwerte in unser technisches Meßsystem, der Klärung der oft widersprechenden Angaben verschiedener Forscher, in den Versuchen einer richtigen und zu verantwortenden Extrapolation über den meist engen Versuchsbereich hinaus geleistet wird.

Neben den eigentlichen Wärmeatlasarbeiten werden laufend Auskünfte über wärmetechnische Fragen erteilt oder Berechnungen durchgeführt. In einer umfangreichen Kartei sind alle interessierenden Literaturstellen, verbunden mit kurzen Inhaltsangaben der letzten 20 Jahre erfaßt.

Eine umfangreichere theoretische Bearbeitung befaßte sich auch mit den Vorgängen bei der Oberflächen-Kondensation von Dämpfen. Die verschiedenen Erscheinungsformen in Wasserhaut oder Tropfen ergeben Unterschiede der α-Werte von 1 : 20, sodaß dieser Frage eine erhebliche praktische Bedeutung zukommt.

Zu erwähnen ist noch eine Zusammenstellung über die Strömungswiderstände von Schüttstoffen. Insbesondere für Kugeln wurde der Widerstandsbeiwert ξ über ein weites Gebiet Reynoldsscher Zahlen genau festgelegt (siehe Bild 1). Eine gleiche Bearbeitung für Raschigringe, Kontaktkörper usw. ist im Gange (360).

Die Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme der niederen Paraffine und Olefine interessierte für die Planung einer Benzingewinnungsanlage. Die erforderlichen Werte wurden nach verschiedenen Methoden errechnet und einheitlich zusammengestellt (358).

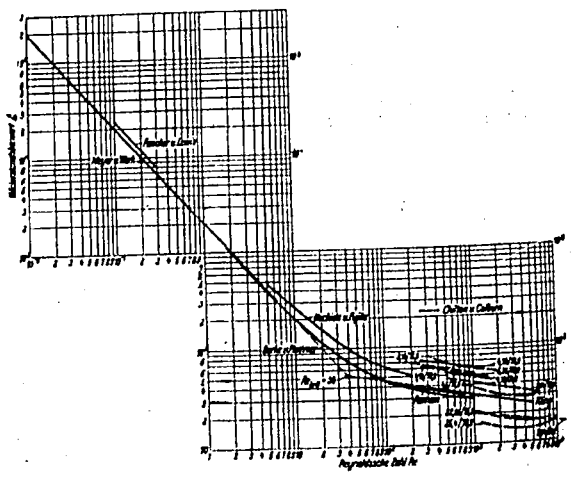


Bild 1. Widerstandsbeiwert von Kugelschüttungen

*) Die Besprechung umfaßt die Arbeiten der Jahre 1937 bis 1942, bezüglich älterer Arbeiten sei auf das Berichtsverzeichnis des Technischen Prüfstandes Oppau verwiesen.

Die Hinweise in den Klammern bedeuten: ein und zweistellige Zahlen = Kurzberichte, dreistellige Zahlen = Berichte des Techn. Prüfstandes Oppau.

# im Technischen Prüfstand Oppau

LING

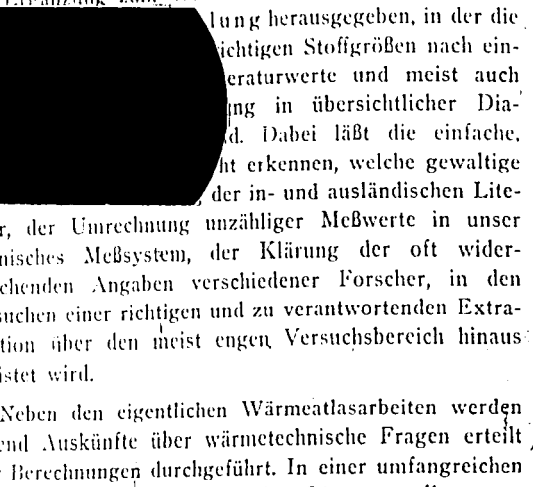
ern" angefügt, in denen Meßergebnisse von Wärme-
auschern angegeben sind, verglichen mit den Wer-
die sich aus einer theoretischen Berechnung ergeben.
Ergänzung zum Wärmeatlas wurde vom Verfasser
lung herausgegeben, in der die
ichtigen Stoffgrößen nach ein-
eraturwerte und meist auch
ng in übersichtlicher Dia-
d. Dabei läßt die einfache,
ht erkennen, welche gewaltige
der in- und ausländischen Lite-
r, der Umrechnung unzähliger Meßwerte in unser
nisches Meßsystem, der Klärung der oft wider-
chenden Angaben verschiedener Forscher, in den
uchen einer richtigen und zu verantwortenden Extra-
tion über den meist engen Versuchsbereich hinaus
istet wird.

Neben den eigentlichen Wärmeatlasarbeiten werden
end Auskünfte über wärmetechnische Fragen erteilt
Berechnungen durchgeführt. In einer umfangreichen
ei sind alle interessierenden Literaturstellen, ver-
tsangaben der letzten 20 Jahre

heoretische Bearbeitung be-
Vorgängen bei der Ober-
von Dämpfen. Die ver-
ormen in Wasserhaut oder
schiede der $\alpha$-Werte von 1 : 20,
ß dieser Frage eine erhebliche praktische Bedeutung
mmt.

Zu erwähnen ist noch eine Zusammenstellung über
Strömungswiderstände von Schüttstoffen.
esondere für Kugeln wurde der Widerstandsbeiwert
er ein weites Gebiet Reynoldsscher Zahlen genau
gelegt (siehe Bild 1). Eine gleiche Bearbeitung für
higringe, Kontaktkörper usw. ist im Gange (360).

Die Druckabhängigkeit der spezifischen
araffine und Olefine interessierte
zingewinnungsanlage. Die er-
nach verschiedenen Methoden
sammengestellt (358).



rt von Kugelschüttungen

Über das charakteristische Verhalten von Stoffgrößen bei hohen Drücken liegt das Manuskript eines Vortrages vor. Behandelt werden die Wärmeleitzahl, die dynamische Zähigkeit und die spezifische Wärme in allen drei Aggregatzuständen, fest, flüssig und gasförmig. Es wurden die physikalischen Meßmethoden beschrieben und die teilweise sehr widersprechenden Literaturwerte eingehend diskutiert.

## B. Laboratoriumsarbeiten

### 1. Versuchsapparaturen und Prüfgeräte

Die Berechnung von Wärmeaustauschern ist gemäß der theoretischen Voraussetzungen auf einfache Körperformen beschränkt. In vielen Fällen müssen daher die $\alpha$-Werte experimentell ermittelt werden. Auch der Wärmeübergang an solche Medien, deren Stoffeigenschaften wenig oder garnicht bekannt sind, ist natürlich am sichersten durch einen Versuch zu bestimmen. Schließlich ist die Messung der Stoffgrößen nicht nur für die wärmetechnische Beurteilung des Stoffes selbst wichtig, sondern auch ein wertvolles Hilfsmittel für praktische Wärmeübergangsrechnungen.

Für Strömungs- und Wärmeübergangsmessungen heißer Rauchgase an Wärmeaustauscherelementen steht eine größere Apparatur zur Verfügung (siehe Bild 2). Die Versuchsstrecke hat die

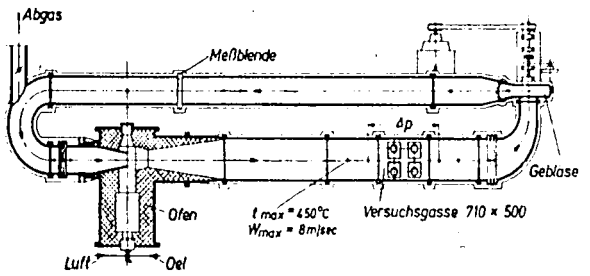



Bild 2. Apparatur für Wärmeübergangsmessungen bei hohen Temperaturen

Abmessung 710 × 500 mm, als maximale Rauchgastemperatur kann 450° C, als maximale Geschwindigkeit 8 m/sec eingestellt werden. Der Gasumlauf wird durch einen Ventilator reguliert, der Heizofen wird mit Öl gefeuert. Die Wälzgasmenge kann in einer Blende gemessen werden. Untersucht wurden Rippenrohre, Rohrbündel und Rohre mit Führungsblechen verschiedener Art (463).

Wärmeübergangsmessungen bei kleinen Geschwindigkeiten unter 1 m/sec können auch in einem Windkanal bei Luftströmung bis zu 70° C Temperatur durchgeführt werden (21).

Der Wärmeübergang bei der Kondensation von Dämpfen ist von der Rauhigkeit und den Verunreinigungen der Kondensatorfläche sowie von den Stoffeigenschaften des Dampfes (Oberflächenspannung) abhängig. Zur Beobachtung, ob Film- oder Tropfenkondensation stattfindet, steht ein mit Glasmantel versehener Kondensator zur Verfügung. Der zu beobachtende Dampf kann in einem elektrisch beheizten Verdampfer (100 Liter Inhalt) erzeugt werden. Das Kondensatorrohr ist auswechselbar und kann mit Thermoelementen versehen werden, um direkt die $\alpha$-Werte zu messen.





Bild 3. Tropfenkondensation von Wasserdampf

Für einfachere Messungen wird ein Plattenkondensator benutzt. Die eine Plattenseite ist von einem Wasserstrahl gekühlt, die andere Seite ist vom Dampfraum umschlossen und kann durch ein Glasfenster beobachtet werden. — Mit diesem Apparat wurden die

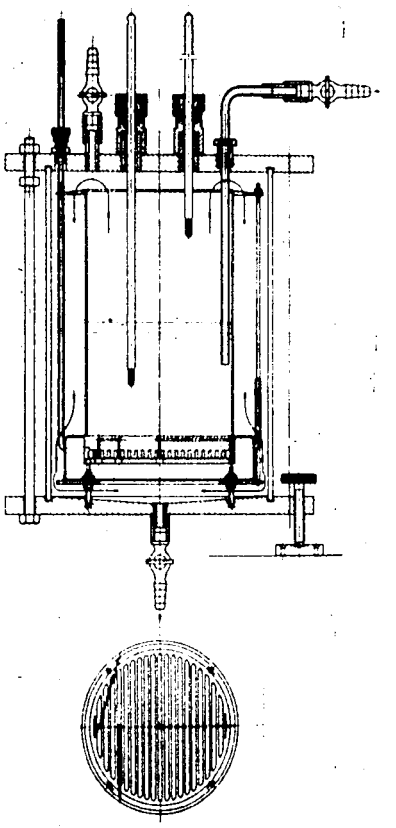


Bild 4. Apparatur zur Messung von Wärmeübergangszahlen an siedende Flüssigkeiten

Kondensation formen am Oppauer Dampfnetz über längere Zeit beobachtet. Bild 3 zeigt reine Tropfenkondensation einer polierten Messingplatte, die vor dem Einbau mit KOH entfettet worden war. Die Platte hatte zuerst reine Filmkondensation gezeigt, um dann allmählich infolge des Ölgehaltes des Dampfes (Maschinenabdampf) in Tropfenkondensation überzugehen

Zur Bestimmung von $\alpha$-Werten an siedende Flüssigkeiten wurde die in Bild 4 dargestellte Apparatur entwickelt. Über einer verchromten, polierten Kupferplatte ist ein Glasgefäß aufgestellt, in dem die Flüssigkeit siedet. Die elektrische Heizleistung der Platte wird gemessen, ebenso die Temperatur in der Platte mit Thermoelementen und die Flüssigkeitstemperatur mit Hg-Thermometer. Die daraus errechneten $\alpha$-Werte sind grundsätzlich auch auf große Verdampfungspfannen und ähnliche Apparate übertragbar gleich welcher Dimension.

Wichtig für viele praktische Fälle ist auch die Kenntnis der spezifischen Wärme c einer Flüssigkeit, zu deren Messung das in Bild 5 abgebildete Kalorimeter benutzt werden kann. Die Flüssigkeit wird in das innerste Gefäß gefüllt und elektrisch aufgeheizt, wobei ein Rührer für gute Durchmischung sorgt. Aus der Temperaturzunahme pro Zeiteinheit und der Heizleistung wird c errechnet. Der äußere Flüssigkeitsmantel kann mittels eines Flüssigkeitsumlauf-Thermostaten aufgeheizt werden, um Messungen auch bei höheren Temperaturen zu ermöglichen.

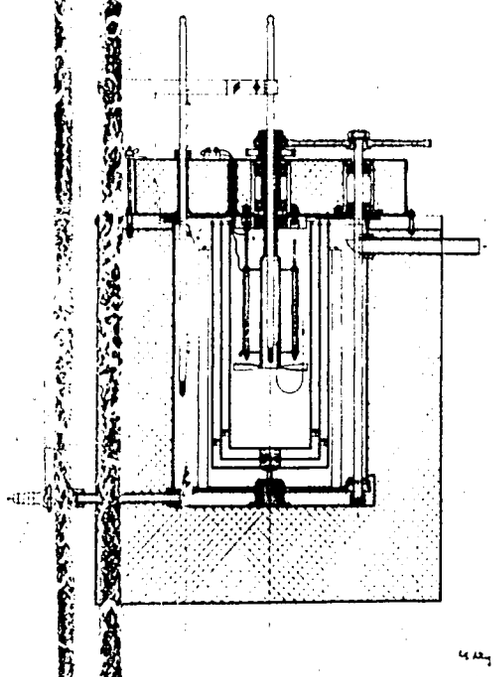


Bild 5. Apparatur zur Messung der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten

In dem Kalorimeter kann die spezifische Wärme sehr zäher Flüssigkeiten nicht gemessen werden, da diese sich nicht schnell genug durchmischen. Daher wurde für diesen Zweck ein Strömungskalorimeter aufgebaut, das sich bei Versuchen an Ölen und Viskose gut bewährt hat (Bild 6), (494).

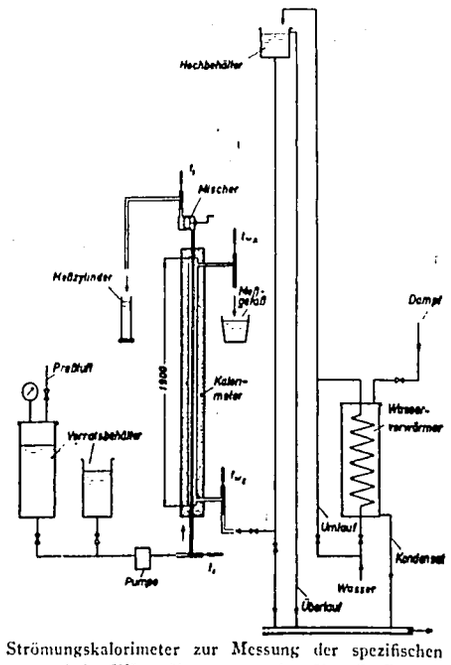



Bild 6. Strömungskalorimeter zur Messung der spezifischen Wärme und des Wärmeüberganges sehr zäher Stoffe

Die Messung der Wärmeleitzahl $\lambda$ von Flüssigkeiten erfolgt in einer Plattenapparatur (Bild 7). Die Flüssigkeit wird in den Spalt zwischen zwei Kupferplatten gefüllt, die durch drei kleine Glasstifte in genauem Abstand gehalten werden. Die Platten, in denen Thermoelemente angebracht sind, ruhen auf einem mit Wasser gekühltem Block. Über den Platten liegt die Heizplatte und ganz oben zur Beschwerung ein Bleiklotz. Das Ganze ist durch ein Dewargefäß nach außen wärmeisoliert. Aus den Plattentemperaturen, der Heizleistung und den Spaltabmessungen ist $\lambda$ zu errechnen. Verlustwärmen können durch Eichung und Rechnung bestimmt werden. Die Apparatur hat sich für die Messung von Flüssigkeiten, insbesondere Ölen, Gummiplatten Kunststoffe, Stoffgewebe, Isolier- und Baustoffe sowie Erdreich gut bewährt (20).

Ein umfassendes Arbeitsgebiet ist durch die Prüfung von Wärmeisolierstoffen gegeben. Diese werden hinsicht-

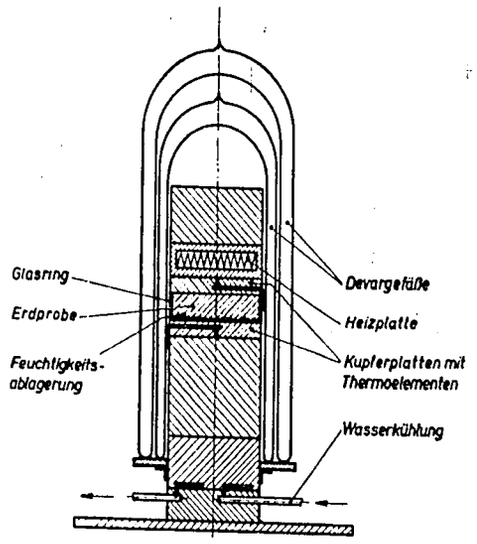
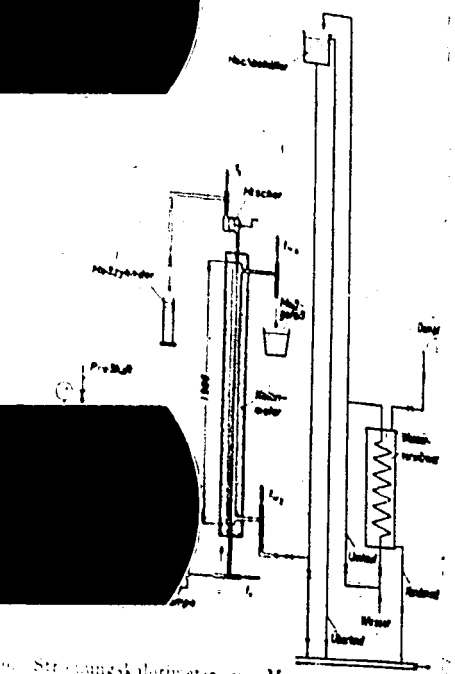


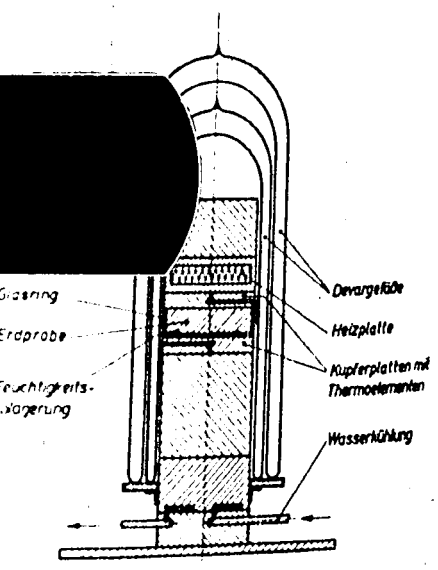

Bild 7. Plattenapparatur zur Messung der Wärmeleitzahl z. B. von Erden



Strömungskalorimeter zur Messung der spezifischen Wärme und des Wärmeüberganges sehr zäher Stoffe

Die Messung der Wärmeleitzahl $\lambda$ von ...sigkeiten erfolgt in einer Plattenapparatur ...70). Die Flüssigkeit wird in den Spalt zwischen zwei ...eizplatten gefüllt, die durch drei kleine Glasstifte in ...em Abstand gehalten werden. Die Platten, in denen ... gebracht sind, ruhen auf einem mit ...Block. Über den Platten liegt die ...en zur Beschwerung ein Bleiklotz. ...n Dewargefäß nach außen wärme... ...entemperaturen, der Heizleistung ...ngen ist $\lambda$ zu errechnen. Verlust... ...h Eichung und Rechnung bestimmt ... Die Apparatur hat sich für die Messung von ...igkeiten, insbesondere Ölen, Gummiplatten Kunst... ...Stoffgewebe, Isolier- und Baustoffe sowie Erdreich ...währt (20).

Ein umfassendes Arbeitsgebiet ist durch die Prüfung ...Wärmeisolierstoffen gegeben. Diese werden hinsicht-




...r zur Messung der Wärmeleitzahl ... von Erden



...lich ihrer Temperaturbeständigkeit, ihres Wärmeleit...vermögens, ihrer mechanischen Eignung und ihres Raum...gewichts untersucht. Die verschiedenen Meßmethoden zur Bestimmung der Wärmeleitzahl $\lambda$ sind je nach dem An...wendungsbereich der Isolierstoffe verschieden. Alle Appa...raturen arbeiten bei stationärer Wärmeströmung, da allein dieses Meßverfahren exakte Werte ergibt.

Rohrisolierungen werden nach dem Meßverfahren von van Rinsum geprüft. Die Isolierung wird dabei auf ein Stahlrohr vom Isolierer aufgebracht, wie es auch in der Praxis geschieht. In das Rohr wird eine elektrische Heizung eingelegt. Aus der Heizenergie sowie den

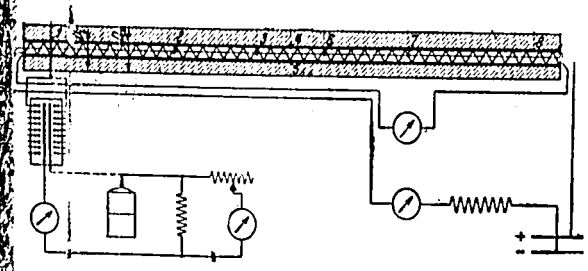


Bild 8. Rohrmeßmethode nach van Rinsum

...hermoelektrisch bestimmten Temperaturen auf dem Eisenrohr und der Isolieroberfläche wird $\lambda$ errechnet. Der ...eitliche Wärmefluß an die Rohrenden wird rechnerisch ...erücksichtigt. Das Verfahren eignet sich zur Prüfung ...on Rohrformsteinen, Aufstreichmassen, Stopfisolie...ungen, gewickelten Zöpfen usw. Für ein 3 m langes Rohr ...t die Versuchsanordnung in Bild 8 dargestellt, wobei

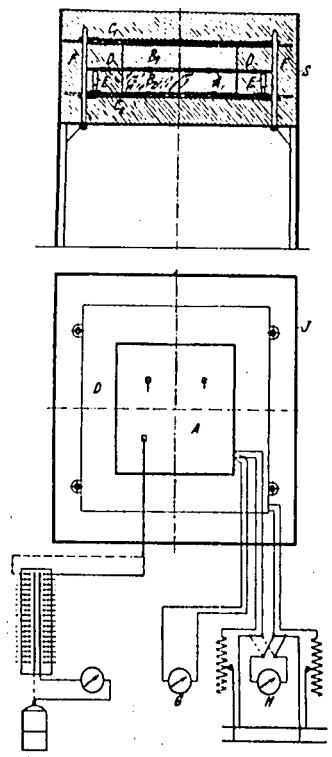


Bild 9. Plattenmeßmethode nach Poensgen

auch die Heizschaltung und die thermoelektrische Kompensationsschaltung eingezeichnet sind (Isolierberichte 11, 14, 15).

Ein weiteres Verfahren ist der Plattenapparat nach Poensgen, bei dem der zu untersuchende Stoff zwischen einer mittleren Heizplatte und der oberen und unteren Kühlplatte gelagert ist. (siehe Bild 9). Zur Vermeidung seitlicher Wärmeverluste ist noch ein geheizter Schutzring umgelegt, der beim Versuch auf gleichen Temperaturgradienten wie die Meßschicht selbst einreguliert wird. Das Verfahren findet Anwendung für Bau- und Isoliersteine, Füllmassen, Erdreich und vieles andere (Isolierberichte).

Eine besondere Bedeutung hat die Nusselt'sche Kugel erlangt, da diese in einfacher Art als Druckgefäß ausgebildet werden kann. Der besondere Vorteil des Meßverfahrens liegt darin, daß keine Wärmeverluste zu berücksichtigen sind, da die gesamte in der inneren Heiz-

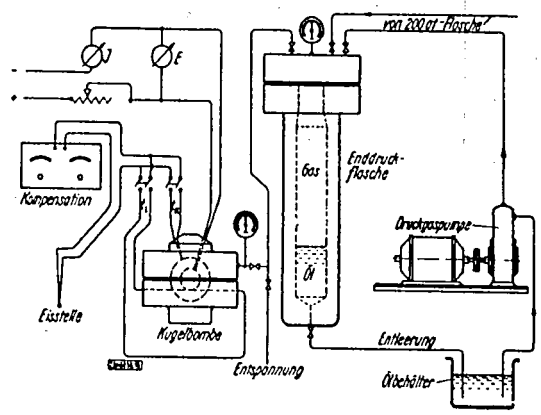



Bild 10. Prüfanlage einer Nusselt'schen Kugel bis 1000 at

kugel elektrisch erzeugte Wärme radial durch den Isolierstoff nach außen an die äußere konzentrische Hohlkugel geleitet wird. Aus den Oberflächentemperaturen der Kugeln und der Heizenergie sowie den Apparatekonstanten ist $\lambda$ direkt zu errechnen. Der Einbau fester Isoliersteine erfordert eine genaue handwerkliche Bearbeitung der beiden Kugelhälften, bei Füllstoffen wird die Heizkugel durch dünne Drähte in der Mitte gehalten und der Isolierstoff durch einen Stutzen von oben eingefüllt. Eine größere Anzahl von druckfesten Kugeln stehen zur Verfügung für Messungen bis zu 50 bzw. 200 at. Eine Prüfapparatur bis zu 1000 at ist in Bild 10 dargestellt. Untersucht werden vor allem die Innenisolierungen für die Hochdrucköfen der Ammoniak- und Benzinsynthese, wobei hier nur erwähnt sei, daß das Wärmeleitvermögen bei hohem Druck ein Mehrfaches desjenigen bei Normaldruck sein kann. Die Kugeln können natürlich auch bei Normaldruck für feuerfeste Steine, keramische Massen usw. benutzt werden (349, Isolierberichte, 421, 424, 428, 430, 434).

Der große Anfall von Flugasche und die Schwierigkeiten ihrer Beseitigung gaben Veranlassung zu Versuchen, Flugasche für Wärmeschutzzwecke zu verwenden. Dies könnte erfolgen als Füllstoff, Aschensteine

oder Aufstrichmasse. Die Ergebnisse befriedigten nur teilweise, am besten eignete sich eine Mischung mit Kieselgur als Aufstrichmasse (398, 6, 10, 17, 18).

2. Sonstige Arbeiten

Die Entwicklung neuer Hochdruckbehälter, bei denen das Futterrohr durch mehrere Lagen profilierter Bandeisen als Druckkörper umwickelt ist, machte es erforderlich, die Wärmeleitfähigkeit der geschichteten Wandung an mehreren Versuchsrohren zu messen. Die Prüflinge erhielten außen einen mit Wasser gekühlten Mantel und wurden innen mit Dampf geheizt. Aus Kondensatbestimmung, Wassermenge und Temperaturmessungen konnte sehr genau die äquivalente Wärmeleitzahl der geschichteten Wandung bestimmt werden. Es zeigte sich, daß die Luft- und Eisenoxydschichten zwischen den Bandeisenlagen etwa 30 bis 40% des gesamten Wärmewiderstandes ausmachten, trotzdem ihre Dicke nur einige Tausendstel Millimeter beträgt (373, 391).

Umfangreiche Versuche wurden an verschiedensten Ausführungsformen berippter Hochdruckrohre durchgeführt, wie sie in den Spitzenvorheizern der Hydrieranlagen Verwendung finden. Die Versuchsrohre werden in der normalen Werkstattausführung in 750 mm Länge als Ausschnitt einer Haarnadel angefertigt und im gleichen Einbau, wie auch in der Gasse des Gasvorheizers, in der in Bild 2 dargestellten Apparatur untersucht. Geprüft wurden Rohre mit aufgeschweißten, aufgepreßten und aufgestemmten Rippen; die Rippenformen waren quadratisch, rechteckig und rund. Gemessen wurden die $\alpha$-Werte bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten und bei verschiedenen Einbauten, die Temperaturverteilungen auf den Rippen und die Gasströmungen in der Gasse. Die Meßwerte erlaubten interessante Einblicke in die Wärmeströmung der Rippenrohre und gaben wertvolle Hinweise für die Weiterentwicklung der Spitzenvorheizer (427, 463, 469, 481, 9, 16, 19).

Die Strömung durch Rippenrohre konnte an gläsernen Modell-Rippenrohren mit gefärbtem Wasser sichtbar gemacht werden. Bild 11 zeigt die Strömung in

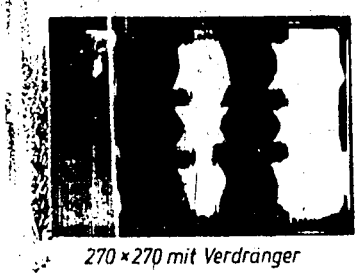



Bild 11. Wasserströmung durch gläserne Modellrippenrohre

der Gasse von 710 mm Breite mit Rohren 171 mm ⌀ und Rippen 270 × 270 mm mit Verdränger. Bemerkenswert ist der starke Strömungsschatten der Rohre.

Die Zähigkeit von $CO_2$-beladenem Wasser interessierte im Hinblick auf Schwierigkeiten bei der Waschwasserableitung aus Op 86. Es wurde ein Strömungsviskosimeter entwickelt und für Laminarströmung mit reinem Wasser geeicht. Das gasbeladene Wasser zeigte demgegenüber nur geringste Abweichungen, sodaß dieser Effekt für die Erklärung des betrachteten Betriebsfalles nicht in Frage kam (13).

Zahlreiche Arbeiten dienten der Bestimmung von Wärmeübergangszahlen und Druckverlusten an kontaktgefüllten Rohren. Eine der Prüfapparaturen ist in Bild 12 dargestellt. Untersucht wurden bisher verschiedenste Kontakte, Füllkörper, Kieselgel, Aktiv-Kohle usw. Die Kenntnis der $\alpha$-Werte sowie der Temperaturverteilung im Kontaktrohr sind außerordentlich wertvoll im Hinblick auf die Möglichkeit einer

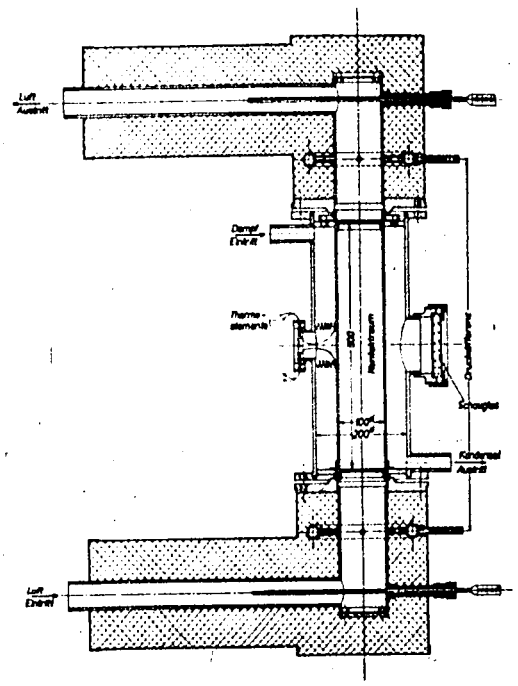


Bild 12. Apparatur zur Bestimmung des Strömungswiderstandes und des Wärmeüberganges an Kontakte

besseren Ausnützung des Kontaktraumes und der Reaktionslenkung und damit auch höherer Ausbeute. Die Versuche sind zur Zeit noch im Gange (349, 441, 7, 8).

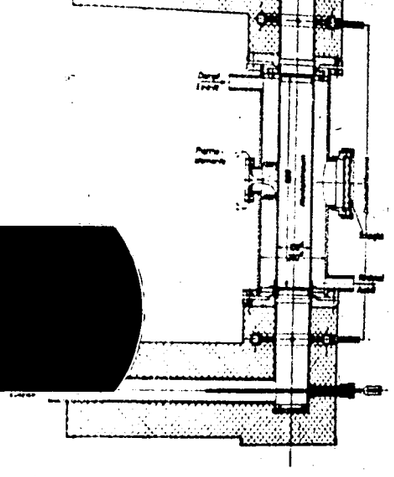
Speziell für ein weites Gefäß von 250 mm Ø wurde die Temperatureindringung in den Kontaktraum bei verschiedenen Gasströmungen abhängig von der Zeit ermittelt. Dabei wurde auch der Wärmeübergang in dimensionsloser Darstellung entwickelt (488).

C. Betriebsversuche

In den Oppauer Betrieben werden laufend Indizierungen an Dampfmaschinen, Gasmaschinen und Kompressoren durchgeführt. Diese Messungen bezwecken die Einregulierung neuer oder reparierter Kolbenmaschinen auf ein ordnungsgemäßes und wirtschaftliches Arbeiten. Für diese Indizierungen stehen 16 Indikatoren für alle vorkommenden Zwecke zur Ver-

…sser geeicht. Das gasbeladene Wasser …nüber nur geringste Abweichungen, so…ckt für die Erklärung des betrachteten …betriebstalles nicht in Frage kam (13).

…ählreiche Arbeiten dienten der Bestimmung von Wärmeübergangszahlen und Druckverlusten …n Kontaktgefüllten Rohren. Eine der Prüfappa…raten ist in Bild 12 dargestellt. Untersucht wurden bis…her verschiedenste Kontakte, Füllkörper, Kieselgel, Aktiv-Kohle usw. Die Kenntnis der $\alpha$-Werte, sowie der Temperaturverteilung im Kontaktrohr sind außerordentlich wertvoll im Hinblick auf die Möglichkeit einer



…Apparatur zur Bestimmung des Strömungswiderstandes …nd des Wärmeüberganges an Kontakte

…ssen Ausnützung des Kontaktraumes und der Reak… damit auch höherer Ausbeute. Die …eit noch im Gange (349, 441, 7, 8).

…weites Gefäß von 250 mm Ø wurde …indringung in den Kontakt… …denen Gasströmungen abhängig von …Dabei wurde auch der Wärmeübergang …dimensionsloser Darstellung entwickelt (488).

### …Betriebsversuche

In den Oppauer Betrieben werden laufend Indi…zierungen an Dampfmaschinen, Gasmaschinen …und Kompressoren durchgeführt. Diese Messungen …bezwecken die Einregulierung neuer oder reparierter …Maschinen auf ein ordnungsgemäßes und wirt… …en. Für diese Indizierungen stehen …lle vorkommenden Zwecke zur Ver…



fügung, dazu Hilfsgeräte für verschiedene Sonderfälle (Indizierberichte).

Zur Feuchtigkeitsmessung von Naßdampf werden zwei verschiedene Apparate benutzt, ein Drosselkalorimeter, das bis zu 5% Dampffeuchtigkeit anzuzeigen gestattet, und din Abscheidekalorimeter, das von 0—100% Dampffeuchtigkeit anzeigen kann. Mit beiden Meßmethoden sind verschiedentlich Feuchtigkeitsbestimmungen durchgeführt worden (2).

Der Wärmeflußmesser nach E. Schmidt gestattet eine genaue Ermittlung von Wärmeverlusten an Dampfleitungen, Wärmeaustauschern, Verdampfern usw.

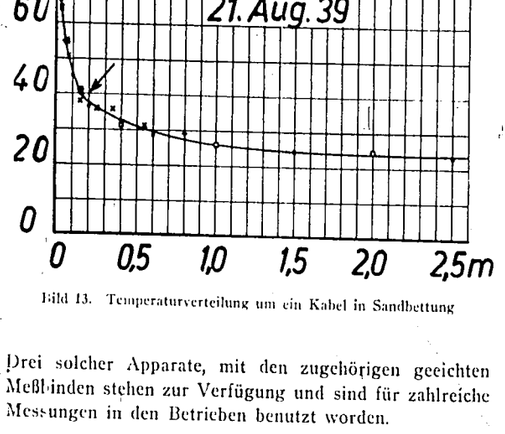



Bild 13. Temperaturverteilung um ein Kabel in Sandbettung

Drei solcher Apparate, mit den zugehörigen geeichten Meßbinden stehen zur Verfügung und sind für zahlreiche Messungen in den Betrieben benutzt worden.

Da die Wärmeflußbinden über Temperaturen von 100° C zerstört werden, werden an unisolierten heißen Leitungen und Apparaten die Wärmeverluste durch thermoelektrische Temperaturmessungen ermittelt. Trotz der Unsicherheit in den $\alpha$-Werten ist diese Methode für praktische Zwecke oft genau genug (5).

Weitere Arbeiten befassen sich mit Untersuchungen an Dampfmaschinen, Pumpen und Turbinen hinsichtlich ihres betrieblichen Verhaltens. Erwähnenswert hiervon sind die Messungen an den Maschinensätzen in einer Druckwassergaswäsche. Die Aggregate bestehen aus Peltonturbine, Motor und Pumpe; der Turbinenwirkungsgrad war zu bestimmen. Bei abgekuppelter Turbine wurde zuerst eine genaue Wirkungsgradkurve der Pumpe aufgenommen. Dann wurde das ganze Aggregat im Kreislauf über zwei Waschtürme gefahren und durch genaue Messungen von Wassermenge, Druckhöhen und elektr. Leistung aus der Energiebilanz der Wirkungsgrad der Turbine bei verschiedenen Belastungen bestimmt (354).

Der Einfluß des Gasdruckes in dem Entspannungsgehäuse auf den Turbinenwirkungsgrad wurde an einer anderen Peltonturbine untersucht. Durch umfangreiche, sorgfältige Vorversuche wurde die Meßgenauigkeit der Manometer und der Mengenmessung sowie der Pumpenwirkungsgrad ermittelt. — Die Ergebnisse zeigten eine außerordentliche Wirkungsgradverschlechterung der Turbine bei Gegendruckbetrieb. Die Gründe dafür werden eingehend besprochen. Der durch die $\eta$-Verringerung erforderliche elektrische Energie-Mehrverbrauch je m³ erzeugter $CO_2$ der angeschlossenen Entgasungsanlage wird in Abhängigkeit von Gegendruck und Waschwassermenge graphisch dargestellt (461).

An den Dampfmaschinen zu den Umlaufpumpen des Gaskreislaufes der Ammoniakfabrik wurde die indizierte Maschinenleistung in Abhängigkeit von der Drehzahl und von dem Druckverhältnis im Hochdrucknetz bestimmt. Mit Hilfe des spezifischen Dampfverbrauchs der Maschinen sollten diese Messungen als eine Unterlage für die Dampfberechnung dienen (355).

Bei der Lieferung neuer oder reparierter Maschinen wurden zahlreiche Abnahmeversuche durchgeführt. So wurde eine größere Anzahl dreistufiger Hochdruckpumpen abgenommen, die zur Förderung des Druckwassers für Waschtürme dienen (443, 419, 12). In einem Fall pflegte die Lieferfirma in Ermangelung der nötigen Antriebsleistung die Abnahmeprüfungen von Hochdruckpumpen bei verringerter Drehzahl durchzuführen und auf die Garantiebedingungen umzurechnen. Durch genaue Vergleichsmessungen einer Pumpe auf dem Firmenprüfstand und im Betriebseinbau konnte die Unzulässigkeit dieser Wirkungsgradumrechnung gezeigt werden und auch eingehend theoretisch begründet werden (459).

Zur Absaugung von $CO_2$- und CO-Gasen aus Kupferlaugen-Abschneidegefäßen waren zwei neue Vakuumpumpen aufgestellt worden. Durch genaue Messungen von Mengen, Temperaturen, elektr. Leistung, Drücken und Gaszusammensetzungen wurden Leistung und Wirkungsgrad der Maschinen ermittelt und mit den Garantiewerten verglichen (357).

Erwähnt seien schließlich noch die Untersuchungen an mehreren Benzingewinnungsanlagen, bei denen die bei der chemischen Umwandlung der Kohlenwasserstoffe freiwerdende Reaktionswärme bestimmt wurde. Durch genaue Temperatur- und Mengenmessung sowie Gasanalysen war es möglich, eine einwandfreie Wärmebilanz der ganzen Anlage aufzustellen, aus der die Bildungswärme mit praktisch befriedigender Genauigkeit zu errechnen war (364, 384).

Von allgemeinerem Interesse sind auch die umfangreichen Untersuchungen über die Wärmeabfuhr erdverlegter Kabel. Es wurden mehrere Monate lang die Kabeltemperaturen abhängig vom Betriebsstrom und den Wetterbedingungen beobachtet, die Austrocknung um die Kabel durch Feuchtigkeitsanalysen an verschiedenen Stellen erforscht und die Eignung mehrerer Kabelbettungserden untersucht. Bild 13 zeigt die Temperaturverteilung in einer zum Kabel senkrechten Schnittebene bei sandiger Kabelbettungserde. Der mit einem Pfeil gekennzeichnete Knick in der Kurve zeigt die Breite der Austrocknungsschicht an. Gemessen wurden auch die Wärmeleitzahlen zahlreicher Erdproben in Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt. Theoretische Betrachtungen gaben Einblick in den komplizierten Vorgang der Feuchtigkeits- und Wärmeleitung um ein Kabel (456).

# Die Beschaffenheit und Verwendung der Flugasche

Von Ing. W. SCHENKER

Die wachsende Zahl, Größe und Feuerraumleistung der Kessel und zwar insbesondere der Staubfeuerungskessel, sowie die zunehmende Anwendung der Staubfeuerung überhaupt haben einen steigenden Anfall von Flugasche zur Folge. Abgesehen von dem Verlust durch den Gehalt dieses Abfallstoffes an Unverbranntem sowie von der Möglichkeit, die gesamte Flugasche oder Teile derselben nutzbringend zu verwerten oder gewisse Stoffe, z. B. Tonerde, Eisen usw. aus ihr zu gewinnen, bietet schon die Unterbringung dieses Abfalles öfters Schwierigkeiten, da es nicht immer möglich ist, ihn durch Flüsse fortzuschwemmen oder zur Auffüllung zu verwenden. Für uns in Oppau, und ähnliches wird wohl für die Mehrzahl unserer Werke zutreffen, stellen jedenfalls bis heute die täglich anfallenden Flugaschenmengen, hier in Oppau durchschnittlich gerechnet 40—60 Tonnen, lediglich einen sehr lästigen Abfallstoff dar.

Die Flugasche für Isolierzwecke zu verwenden, lag nahe im Hinblick auf die Verwendung des Gichtstaubes, der in der Isoliertechnik immerhin eine nicht unbeträchtliche Rolle spielt.

Es stellte sich nun zwar heraus, daß selbst eine Versorgung der gesamten I. G. mit solchen Wärmeschutzsteinen höchst schätzungsweise ein Fünftel unserer Oppauer Flugasche beseitigen würde, so daß eine solche Verwendung praktisch nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen könnte. Es sollte aber trotzdem untersucht werden, welche technischen und wirtschaftlichen Möglichkeiten auf diesem Gebiete wohl vorhanden wären. Wenn nun auch, wie sich zeigen wird, aus Flugasche bis jetzt noch kein hochwertiger Wärmeschutzstoff gewonnen werden konnte und demnach für die Wärmeschutztechnik kein besonderer Anreiz gegeben ist, so dürfte es doch von Interesse sein, unsere bisherigen Ergebnisse kurz mitzuteilen.

Es ergab sich zunächst, wie Bild 1 zeigt, daß die Wärmeleitfähigkeit der Flugasche an sich, d. h. in Pulverform, mit beispielsweise rund 0,19 bei 150° C nicht in der

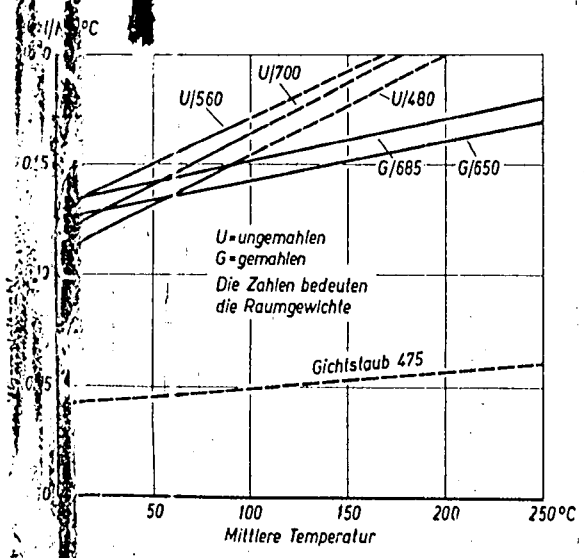



Bild 1. Wärmeleitfähigkeit verschiedener Flugaschen

1219

Größenordnung eines neuzeitlichen Wärmeschutzstoffes liegt und nicht, wie erhofft, mit der von Gichtstaub verglichen werden kann, der entsprechend bei 150° C die außerordentlich niedrige Wärmeleitzahl 0,05 besitzt. Im einzelnen zeigt das Bild die Wärmeleitfähigkeit einer Wanderrostflugasche (U/480), einer unmittelbar dem Kessel entnommenen Staubkesselflugasche (U/560), einer vom Drehfilter abgeschlämmten Staubkesselflugasche (U/700) und einer gemahlenen Staubkesselflugasche (G 650/685). Wie man erkennt, hat selbst die gemahlene Flugasche, als feinstes Produkt, mit einer Wärmeleitzahl von rund 0,16 bei 150° C noch keine gute Isolierfähigkeit, wenn auch ihre Wärmeleitzahl mit steigender Temperatur weniger ansteigt als die der ungemahlenen Flugaschen.

Im Hinblick auf den durchschnittlich hohen Kohlenstoffgehalt der Oppauer Flugasche wurde nun bei der Firma Grünzweig & Hartmann die Herstellung eines gebrannten Kieselgursteines veranlaßt, bei dem die Hälfte der Rohmasse aus Staubkesselflugasche bestand, indem so durch die Flugasche sowohl der eigentliche Rohstoff als auch der Brennzusatz gestreckt werden sollte. Bild 2

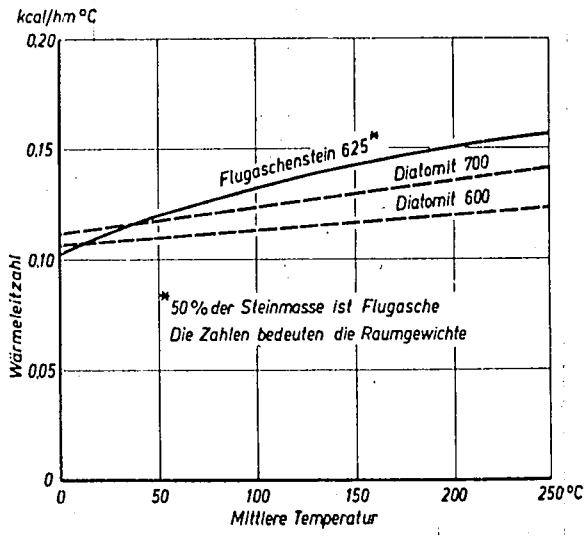



Bild 2. Wärmeleitfähigkeit eines Flugaschenisoliersteines

1220

zeigt die Wärmeleitzahlen dieses Steines. Seine Wärmeleitfähigkeit, rund 0,14 bei 150° C, und sein Raumgewicht liegen in der Nähe der Werte für die heute hergestellten gebrannten Kieselgursteine, jedoch sind Druck-, Bruch- und Abriebfestigkeit recht gering. Ob versuchsweise Steine dieser Art mit feiner gekörnter Flugasche hergestellt werden, hängt u. a. von den weiteren Ergebnissen der sonstigen Untersuchungen ab.

Möglich erschien ferner die Verwendung von Flugasche zur Anfertigung von plastischen Wärmeschutzmassen. Es wurden zwei verschiedenwertige Kieselgurasbestmassen (AL und A) im Verhältnis 2:1 mit ungemahlener Staubkesselflugasche gestreckt und dadurch zwei Massen erhalten, die sich leidlich gut auftragen ließen und beispielsweise für 100° C die im Bild 3 mit KM 1 und KM 2 bezeichneten Wärmeleitzahlen 0,09 und 0,16 besaßen.

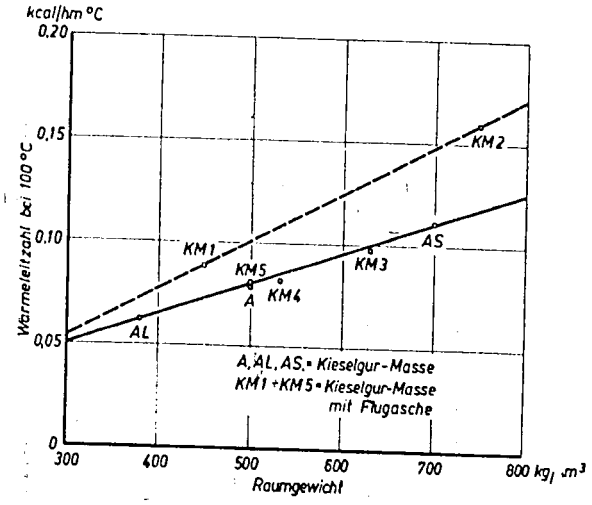



Bild 3. Wärmeleitfähigkeit von Flugaschenisoliermassen 1212

Die Ursprungsmassen sind durch die Punkte AL und A gegeben. Der Anteil der höherwertigen AL-Masse wurde sodann zwischen 40 und 60 Gewichtsprozent variiert, wodurch Wärmeleitzahlen entsprechend den Punkten KM 3, 4 und 5, also von 0,1 — 0,08, erhalten wurden. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit dieser Flugaschemassen ist stärker als bei den Ursprungsmassen. Zur Zeit sind zwei Aufstrichmassen in Untersuchung, die zur Hälfte aus AL-Masse, zur Hälfte aus gemahlener bzw. Drehfilterflugasche bestehen. Beide Massen besitzen ungefähr dieselbe Wärmeleitfähigkeit wie die Masse KM 5; sie bedeuten also keinen weiteren Fortschritt, auch ist ihre Abbindekraft viel zu gering. Versuche mit Tonzusatz sind im Gang.

Während sich also hier wohl gewisse technische Möglichkeiten ergeben, ist die Isolierstoffindustrie vorerst nicht gewillt, die Flugasche aufzunehmen, was zum Teil durch die Transportverhältnisse, zum Teil durch allgemeine kaufmännische Gesichtspunkte begründet ist. Selbst wenn die Flugasche einer ortsansässigen Firma umsonst geliefert würde, so wäre noch kein Anreiz vorhanden.

Diese Versuche brachten es nun mit sich, daß eine allgemeine Untersuchung über Kornfeinheit, Struktur und chemische Zusammensetzung der Flugasche vorgenommen wurde, und gerade diese soll den Hauptteil dieser Mitteilungen bilden.

Bei den isoliertechnischen Arbeiten hatte man von Anfang an den Vergleich mit dem Gichtstaub im Auge. Man nahm an, daß dessen gute Isolierfähigkeit vorzugsweise seiner feinen Korngröße zuzuschreiben sei und daß seine chemische Zusammensetzung keinen bedeutenden Einfluß haben würde.

Es wurden deshalb schon zu Anfang Korngrößenuntersuchungen ausgeführt, die jedoch erst allmählich systematischer wurden, weil zunächst mehr der Vergleich zwischen Flugasche und Gichtstaub interessierte als die Unterschiede, die in der Flugasche selbst vorhanden sind, je nachdem diese z. B. einer Wanderrost- oder einer Staubfeuerung entstammt, ob sie aus der Brennkammer oder von den Vorwärmern kommt, je nach Kesselbelastung, Sorte und Aschengehalt der Kohle usw. Insbesondere kommen z. B. im Kohlenstoffgehalt der Flugasche Schwankungen zwischen 3 und 50% vor.

Die quantitative Untersuchung der Kornverteilung wurde mit einem Siebsatz der Firma Tonindustrie, Berlin, durchgeführt, der sich aus den auf Bild 4 angegebenen

| Prüfsieb | Anzahl der Maschen auf 1 cm | Anzahl der Maschen auf 1 cm² | Lichte Maschenweite µ |
|---|---|---|---|
| 30 | 30 | 900 | 200 |
| 50 | 50 | 2500 | 120 |
| 70 | 70 | 4900 | 88 |
| 80 | 80 | 6400 | 75 |
| 100 | 100 | 10000 | 60 |
| 130 | 130 | 16900 | 40 |

Bild 4. Siebsatz der Firma „Tonindustrie Berlin" 1214

sechs Sieben zusammensetzt. Der Durchgang durch das letzte Sieb enthält demnach angenähert alle Korngrößen unter 40 µ, während z. B. der Durchgang durch das 6400er-Sieb, ganz grob gerechnet, der Zementfeinheit entspricht. Kohlenstaub für Kesselfeuerungen entspricht ungefähr dem 4900er-Sieb mit 88 µ, solcher für motorische Zwecke ungefähr dem 10000er-Sieb mit 60 µ.

Das Bild 5 zeigt nun einige charakteristische Kornverteilungskurven. Als Vergleichsgrundlage soll auch hier wieder der Gichtstaub dienen. Dessen Kornverteilung mußte durch Sedimentationsanalyse ermittelt werden, da er, wie sich ergab, Korn über 60 µ praktisch nicht mehr enthält (dies bringt die senkrechte Abschlußlinie bei 60 µ zum Ausdruck) und 40 µ die kleinste Korngröße ist, bis zu der herab die Siebung möglich ist bzw. einwandfreie Ergebnisse liefert. Unterhalb 40 µ liegen bereits 88 Gewichtsprozent, und schon von 0 — 5 µ liegen 50% des

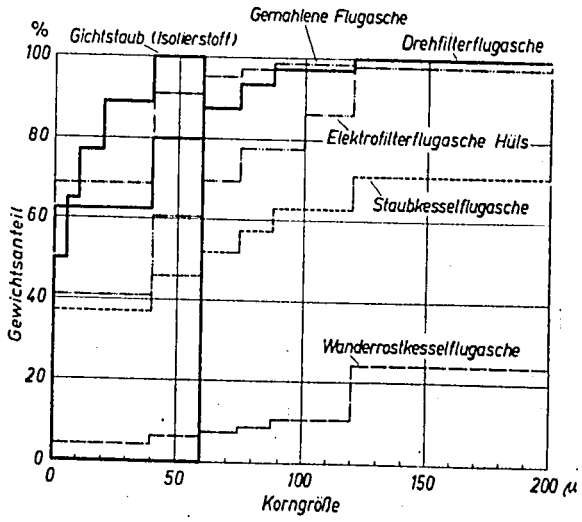



Bild 5. Siebkurven von Flugaschen und Gichtstaub 1217

Gichtstaubes. Es sei darauf hingewiesen, daß dieser Isoliergichtstaub nur die feinsten Teile des aus dem Hochofen abziehenden Staubes enthält.

Demgegenüber zeigt die Kurve der Wanderrostflugasche, daß in dieser unter 75 µ nur 6% vorhanden sind und daß volle 75% über 200 µ liegen. Eine solche Asche muß für Wärmeschutzzwecke von vornherein ausgeschaltet werden, wohingegen ihre Verwendung für Auffüllzwecke denkbar ist. Im übrigen ist der Anfall an dieser Asche sehr gering.

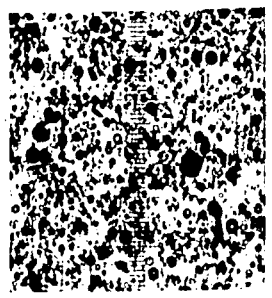
Wesentlich feiner ist die unmittelbar den Kesseln entnommene, keiner weiteren Behandlung unterworfene Staubkesselflugasche. Wie das Bild zeigt, wurden in dieser Betonkesselflugasche 52% unter 75 µ und 37% unter 40 µ gefunden. Die Flugasche der älteren Steilrohrkessel, ebenfalls Staubfeuerung, stimmte in der Fraktion von 88 bis 120 µ mit rund 62% mit der Bensonasche überein, während sie in den feineren Fraktionen weniger, in der Fraktion von 120 bis 200 µ mehr enthielt als diese.

Die gemahlene Flugasche, deren Kornverteilung ebenfalls im Bilde dargestellt ist, stammt aus Staubkesseln und enthält 95% Korn unter 75 µ und 68% unter 40 µ. Obgleich sie demnach angenähert Zementfeinheit besitzt, hat sie doch als loses Pulver, wie angeführt, noch immer keine befriedigende Isolierfähigkeit. Für andere Zwecke, z. B. als Füllstoff, wurde sie hingegen mit Vorteil verwendet.

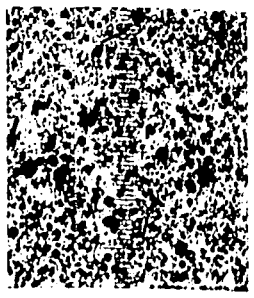
Im Hinblick darauf, daß normalerweise in Oppau die gesamte Staubkesselflugasche durch Wasser fortgeschwemmt und an einem Drehfilter abgestreift wird, mußte man nun dieser Form der Flugasche, die kurz als Drehfilterasche bezeichnet sei, besondere Aufmerksamkeit schenken. Dabei ergab sich, wie ebenfalls das Bild 5 zeigt, daß diese Drehfilterasche praktisch dieselbe Feinheit besitzt wie die gemahlene Flugasche; ja sie kann u. U. sogar noch etwas feiner sein als diese. Eine Probe der im Werk Hüls in Elektrofiltern abgeschiedenen Flugasche besaß eine Kornfeinheit zwischen der der unbehandelten Staubkesselflugasche und der der Drehfilter- oder gemahlenen Flugasche.

Über die Siebungen selbst sei hier eingefügt, daß sie alle eine Stunde lang ausgeführt wurden und daß die Proben auf 35° C getrocknet wurden. Bei Lufttrocknung sowie bei schärferer Trocknung wurden keine wesentlichen Unterschiede erhalten. Die Siebprobe betrug stets 100 g und wurde ungefähr aus 1500 g trockenem Gut entnommen. Zu bedenken ist immer, daß Feinheit, chemische Zusammensetzung und Menge der Flugasche ständig wechseln können.

Bei einer Verwendung der Drehfilterasche käme es nun darauf an, ob sie in trockenem Zustand benötigt wird oder ob sie in dem Zustand, wie sie vom Drehfilter abgeschlämmt wird, nämlich ungefähr mit dem gleichen Gewicht Wasser beladen, eingesetzt werden kann. Man muß annehmen, daß das Fortschwemmen der Asche durch die mehr oder weniger langen Leitungen und die Krümmer, das Pumpen, Filtern und Abstreifen annähernd die gleiche verkleinernde Wirkung ausüben wie der Mahlvorgang. Besonders die Steinzeugzentrifugalpumpe dürfte eine der Naßmahlung ähnliche Wirkung haben.



*Vom Drehfilter abgeschlämmt, ungemahlen*



*Trocken aus den Zügen, gemahlen*

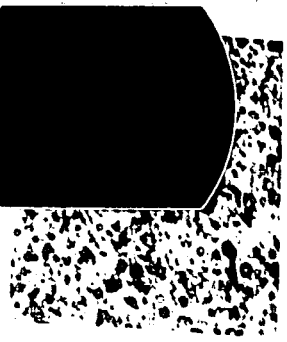
*1 Teilstrich = 7 µ  Kantenlänge des Gitterquadrates = 50 µ*

Bild 6. Steinkohlenflugasche aus den Oppauer Staubkesseln[122]
Durchgang durch das 16900er Sieb < 40 µ

Um über die Zusammensetzung der Flugaschefraktionen unter 40 µ eine Anschauung zu gewinnen, wurden von der gemahlenen und von der Drehfilterflugasche Mikroaufnahmen angefertigt, die das Bild 6 zeigt. Ein Teilstrich des Maßstabes entspricht 7 µ, die Kantenlänge des (allerdings kaum sichtbaren) Gitterquadrates ist 50 µ. In der Fraktion sind alle Korngrößen von 40 bis herab zu 2 µ vertreten, in der gemahlenen Flugasche die feineren etwas mehr als in der Drehfilterflugasche. Im ungemahlenen Produkt finden sich verhältnismäßig mehr Teilchen von Kugelform bis herauf zu 20 µ, von denen augenscheinlich die größeren beim Mahlen zerquetscht werden. Die Kügelchen sind mehr oder weniger durchsichtig. Je nach Art der Kohle und ihrer Asche sowie nach dem Verlauf der Verbrennung und der Abkühlung der Flugaschenteilchen können diese Kügelchen mehr amorphen, glasigen Charakter haben und hohl sein oder aus lauter kleinsten Kriställchen bestehen.

Dieser Befund und die Beobachtung, daß bei jeder Flugasche die gröbsten Siebfraktionen am dunkelsten, die feinsten Fraktionen am hellsten sind, führten zu der Vermutung, daß es möglich sein könnte, durch Fraktionierung, z. B. mittels Sichtung, aus der Flugasche feinstes, kohlenstoffarmes Korn herauszuziehen, das dann vielleicht zur Streckung von Zement nach dem Brand geeignet wäre. Für diese Verwendung hat sich nämlich die Bedingung ergeben, daß der Kohlenstoffgehalt nicht mehr als 5 — 10% betragen soll. Kann jedoch die Flugasche der Zementrohmasse vor dem Brand zugefügt werden oder bei der Herstellung gebrannter Isolier- oder Bausteine verwendet werden, so ist umgekehrt der Kohlenstoff von Vorteil wegen seines Heizwertes, gegebenenfalls auch durch eine gewisse auflockernde Wirkung.

Die Elementaranalyse ergab nun wohl, daß die feinste Siebfraktion, d. h. die von 0 — 40 µ, einen geringeren Kohlenstoffgehalt besitzt als die ganze Flugasche, jedoch ist dies bei weitem nicht in dem erhofften Grade der Fall. Das Bild 7 zeigt die Hauptbestandteile einer unmittelbar dem Staubkessel entnommenen, hier als „grobe" bezeichneten Flugasche, ferner die der gemahlenen und der Drehfilterflugasche, und zwar immer links der ganzen Flugasche, rechts der feinsten Siebfraktion. Die grobe Flugasche, die auch eine wesentlich hellere Färbung hat, enthielt an dem Tag der Entnahme nur rund 3% C, also außerordentlich wenig, die beiden anderen 30 bis 40% C,





Trocken aus den Zügen, gemahlen

Kantenlänge des Gitterquadrates = 50 µ

flugasche aus den Oppauer Staubkesseln durch das 10000er Sieb < 40 µ

sammensetzung der Flugaschefrak- Anschauung zu gewinnen, wurden und von der Drehfilterflugasche gefertigt, die das Bild 6 zeigt. Ein Teilstrich des Maßstabes entspricht 7 µ, die Kantenlänge des Gitterdings kaum sichtbaren) Gitterquadrates ist 50 µ. In der Fraktion sind alle Korngrößen von 40 bis herab zu 2 µ vertreten, in der gemahlenen Flugasche die feinsten etwas mehr als in der Drehfilterflugasche. Im ungemahlenen Produkt finden sich verhältnismäßig mehr Teilchen von Kugelform bis herauf zu 20 µ, von denen wahrscheinlich die größeren beim Mahlen zerquetscht werden. Die Kügelchen sind mehr oder weniger durchsichtig. Je nach Art der Kohle und ihrer Asche sowie nach Verbrennung und der Abkühlung der können diese Kügelchen mehr Charakter haben und hohl sein oder kriställchen bestehen.

und die Beobachtung, daß bei jeder ten Siebfraktionen am dunkelsten, die feinsten Fraktionen am hellsten sind, führten zu der Vermutung, daß es möglich sein könnte, durch Fraktionierung, d. h. mittels Sichtung, aus der Flugasche feinstes, kohlenstoffarmes Korn herauszuziehen, das dann vielleicht zur Streckung von Zement nach dem Brand geeignet wäre. Für diese Verwendung hat sich nämlich die Bedingung ergeben, daß der Kohlenstoffgehalt nicht mehr als 5—10% betragen soll. Kann jedoch die Flugasche der Zementrohmasse vor dem Brand zugefügt werden oder bei der Herstellung gebrannter Isolier- oder Bausteine verwendet werden, so ist der Kohlenstoff von Vorteil wegen seiner gegebenenfalls auch durch eine gewisse Porigkung.

Analyse ergab nun wohl, daß die feinste Fraktion von 0—40 µ, einen geringeren Kohlenstoffgehalt besitzt als die ganze Flugasche, jedoch ist dieser bei weitem nicht in dem erhofften Grade der Fall. Das Bild 7 zeigt die Hauptbestandteile einer unmittelbar dem Staubkessel entnommenen, hier als „grobe" bezeichneten Flugasche, ferner die der gemahlenen und der Drehfilterflugasche, und zwar immer links der ganzen Flugasche, rechts der feinsten Siebfraktion. Die grobe Flugasche, die auch eine wesentlich hellere Färbung hat, enthält an dem Tag der Entnahme nur rund 3% C, also außerordentlich wenig, die beiden anderen 30 bis 40% C,



| | Steinkohlenflugaschen aus den Oppauer Staubkesseln | | | | | | Braunkohlenflugasche | Hochofenschlacke | Gichtstaub (Isoliermittel) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Unzerlegtes Produkt | | | Durchg. 16900er Sieb < 40 µ | | | | | |
| | Grobe | Gemahl. | Dreht. | Grobe | Gemahl. | Dreht. | | | |
| C | 2,9 | 38,1 | 31,9 | 2,7 | 32,7 | 24,1 | 1,4 | — | 6,9 |
| $SiO_2$ | 35,8 | 24,5 | 29,4 | 35,1 | 26,7 | 33,4 | 34,8 | 36,4 | 17,1 |
| $Al_2O_3$ | 21,4 | 17,6 | 19,3 | 22,0 | 18,2 | 21,6 | 27,6 | 13,6 | 14,3 |
| $Fe_2O_3$ | 21,9 | 9,2 | 8,6 | 20,4 | 11,3 | 11,6 | 10,5 | | 16,8 |
| CaO | 6,8 | 2,7 | 2,1 | 5,2 | 2,9 | 2,2 | 19,4 | 41,2 | 14,0 |
| MgO | 3,1 | 1,3 | 1,3 | 2,3 | 1,6 | 1,8 | 1,0 | 6,5 | 4,6 |
| $Na_2O$ | 2,3 | 2,2 | 2,4 | 3,1 | 2,6 | 3,1 | 0,2 | — | 4,5 |
| $SO_3$ | 2,9 | 0,7 | 0,4 | 4,6 | 0,8 | 0,7 | 5,2 | 3,6 | 4,2 |

Bild 7. Chemische Zusammensetzung von Flugaschen

also ziemlich viel. Gegenüber dem ganzen Produkt ist, wie sich aus der Tabelle errechnet, der C-Gehalt in der 40 µ-Fraktion der groben Flugasche um 8% vermindert, der der gemahlenen um 14% und der der Drehfilterflugasche um 24%. Die Verminderung ist also keinesfalls ausschlaggebend.

Im übrigen ergab die Analyse 25 bis 35% Kieselsäure, rund 20% Tonerde, 2 bis 7% Kalk, 1 bis 3% Magnesia und rund 2% Alkalien, wobei sich immer die „grobe", kohlenstoffarme Probe von den anderen beiden abhebt. Auffällig erscheint der hohe Gehalt an Eisenoxyd, der bei den beiden feineren Proben rund 10%, bei der groben sogar über 20% beträgt, und besonders soll auf den mit 0,7% außergewöhnlich hohen Gehalt an Titanoxyd hingewiesen werden.

Zum Vergleich sind Analysen von Braunkohlenflugasche, Hochofenschlacke und Gichtstaub angefügt. Alle drei zeichnen sich durch hohen Kalkgehalt aus, besitzen allerdings auch viel Schwefel. Auch der Tonerdegehalt ist bei der Braunkohlenflugasche hoch, während anderseits der Kieselsäuregehalt im Gichtstaub gering ist. Die Eisengehalte werden sich möglicherweise bei manchen Verarbeitungsverfahren, wie z. B. einem solchen zur Gewinnung von Tonerde und Zement, als hinderlich erweisen, so daß in diesen Fällen mit der Notwendigkeit einer Enteisenung zu rechnen wäre.

Nach allem ist die erwähnte dunkle Färbung der gröberen Siebfraktionen anscheinend nicht durch den C-Gehalt selbst, wohl aber durch einen gewissen C-Abrieb begründet, wodurch auch der dunklere Ton der beiden C-reichen Sorten, die eine intensivere Behandlung erlitten haben, und der hellere Ton der unmittelbar dem Kessel entnommenen C-armen Sorte erklärt werden dürften. Bei den feineren Fraktionen dürfte außerdem die größere Oberflächenentwicklung die Farbwirkung des Abriebes schwächen und der kleinere Korndurchmesser die Reflexion verstärken. Mit dem Abrieb bzw. dem C-Gehalt dürfte es auch zusammenhängen, daß die dunkleren Sorten bzw. Fraktionen eine bessere elektrische Leitfähigkeit haben als die helleren. Von den feinsten Fraktionen, unter 40 µ, werden die hellen vom Magnet angezogen.

Um weitere Einblicke in das Gebiet unter 40 µ zu erhalten, sind wir im Begriff, eine Menge von rund 100 kg Drehfilterflugasche durch Sichtung in einzelne Fraktionen zu zerlegen. Sollte sich dabei ein Produkt finden, das als Pulver eine Wärmeleit- bzw. Isolierfähigkeit besitzt, die der des Gichtstaubes näher kommt, so werden weitere Versuche durchgeführt werden.

Sind nun dergestalt die mit der Oppauer Flugasche auf dem Gebiete des Wärmeschutzwesens erreichten Erfolge noch gering, so können doch vielleicht die vorliegenden Mitteilungen anderwärts eine Anregung geben. Es soll zum Schluß nur daran erinnert werden, daß Arbeiten zur Beseitigung und Verwertung der Flugasche an mehreren bedeutenden Stellen durchgeführt werden, so z. B. innerhalb der I. G. außer Oppau in Hüls, Leverkusen und Wolfen, außerhalb z. B. durch die Vereinigung der Großkesselbesitzer. Auch in Amerika sind derartige Bestrebungen bzw. solche auf Gewinnung bestimmter Stoffe aus der Flugasche im Gang. Alle diese Arbeiten liegen jedoch vorwiegend auf bautechnischem bzw. bauchemischem Gebiet oder sonst auf chemisch-technologischem Gebiete, wo zum mindesten quantitativ bedeutend bessere Möglichkeiten bestehen. Erwähnt seien abschließend noch die Versuche zur Rückführung der Flugasche in die Feuerung sowie die Maßnahmen zur Überführung der Flugasche in Schlacke.

# Die Entwicklung der Klopfwertbestimmung von Leichtkraftstoffen

Von Ing. E. SINGER

Zu den Hilfsmitteln, die im letzten Jahrzehnt in steigendem Maße Verwendung bei der Untersuchung von Benzinen gefunden haben, gehört der Klopfmotor zur Bestimmung der Oktanzahl von Leichtkraftstoffen. Die Einfachheit und Zuverlässigkeit, mit der an ihm diese wichtige Kraftstoffeigenschaft bestimmt wird, begünstigte seine allgemeine Einführung. Die mit ihm erhaltenen Oktanzahlen verdrängten andere, früher für diesen Zweck gebräuchliche Güteziffern vollständig, so daß heute der Begriff der Oktanzahl als Maßstab für die Klopffestigkeit sich international durchgesetzt hat.

## Zweck der Oktanzahlbestimmung

Die Erkenntnis, daß der gleiche Fahrzeugmotor durch verschiedene Benzine unterschiedlich beansprucht wird und deshalb eine verschiedene Laufruhe aufweisen kann, stammt schon aus der Zeit des ersten Weltkrieges. Diese in der Folgezeit als „Klopfverhalten" bezeichnete Kraftstoffeigenschaft zwang die Motorenkonstrukteure zur Rücksichtnahme auf den Kraftstoff, wenn sie lebenswichtige Motorteile, z. B. Kolben, vor mechanischer oder thermischer Überbeanspruchung schützen wollten.

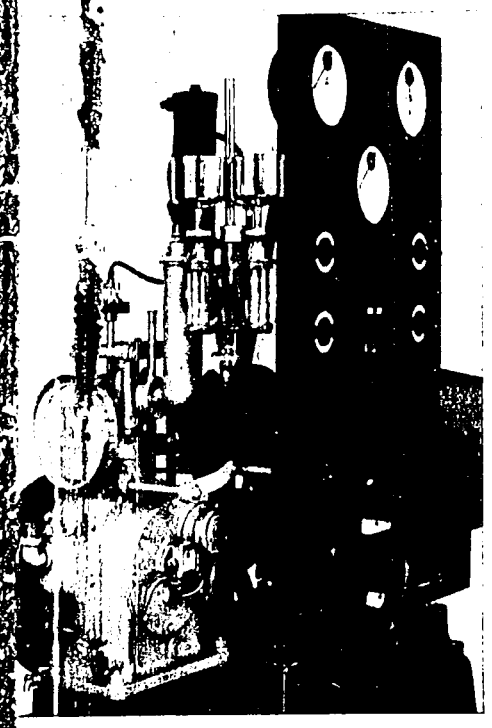


Bild 1. Der I. G.-Prüfmotor

Auf der anderen Seite wurde der Kraftstofferzeuger angelegt, noch bessere, d. h. klopffestere Kraftstoffe herzustellen, da ja diese mehr gefragt und auch besser bezahlt wurden als Benzine von üblicher Qualität. Zunächst aber galt es, dieses Klopfverhalten meßtechnisch zu erfassen und in einer Skala allgemeinverständlich auszudrücken. Die bei diesen Bemühungen gefundenen Erkenntnisse zeigten sich in vielen Fällen richtungweisend für die Entwicklung der Kraftstoff- und Motorenindustrie.

### Arbeiten des Technischen Prüfstandes

Schon frühzeitig begann der Technische Prüfstand Oppau seine Untersuchungsarbeiten über das Klopfverhalten von Benzinen. Anlaß hierzu waren das 1924 von der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft gefundene Antiklopfmittel Eisenkarbonyl und später die Herstellung von Hydrierbenzin. Anfänglich wurden zu diesen Untersuchungen serienmäßig hergestellte Fahrzeugmotoren verwendet. Die Streuungen in den Versuchswerten, wie auch die Schwierigkeit, alle Zylinder gleichmäßig abzustimmen, führten bald zu der Erkenntnis, die weiteren Versuche zweckmäßig an einem kleinen Einzylindermotor durchzuführen. Durch Anschaffung des amerikanischen Delco-Klopfmotors und durch Austausch von Benzinproben mit amerikanischen Ölfirmen wurde auch auf diesem Sondergebiet ein Erfahrungsaustausch eingeleitet. Da die zur Untersuchung eingesandten Benzinproben ständig zunahmen, Klopfmotoren in Deutschland aber nicht erhältlich waren, wurden die notwendigen Prüfmotoren selbst gebaut, und, in Anlehnung an eine von Horning angegebene Ausführungsform, mit im Betrieb veränderlichem Verdichtungsverhältnis ausgestattet. Die später von der ASTM*) durchgeführte Vereinheitlichung bei der Klopfwertbestimmung durch Einführung der Oktanzahl und des CFR-Motors konnten dann von dem schon gut eingerichteten Klopfprüfstand in Oppau auf deutsche Verhältnisse übertragen werden, wobei es sich zeigte, daß trotz des Unterschiedes in Größe und Bauweise die am deutschen und amerikanischen Klopfmotor erhaltenen Werte recht gut vergleichbar sind. Diese Motoren sind dann unter der Bezeichnung „I. G.-Prüfmotor" (Bild 1) bekannt geworden. Heute werden sie von der Daimler-Benz A. G. Mannheim hergestellt und sind im In- und Ausland weit verbreitet.

So hat nach tastenden Versuchen die Entwicklung der Klopfwertbestimmung einen gewissen Abschnitt erreicht. Hiernach wird in Deutschland die Klopffestigkeit von Benzinen angegeben in Oktanzahlen, die mit genau bestimmten Stoffen (Oktan und Heptan), unter vorgeschriebenen Betriebsverhältnissen (Motor- und Research-Methode) und an zugelassenen Prüfmotoren (CFR- und I. G.-Motor) ermittelt werden. Je größer eine solche Oktanzahl im Zahlenwert ist, umso besser ist der Kraftstoff.

### Steigerung der Meßgenauigkeit

Es liegt in der Natur der Oktanzahlbestimmung, daß eine gewisse Streugrenze unvermeidlich ist. Durch Normen von Prüfmotor und Prüfweise hat man versucht, diese Streuungen so klein wie möglich zu halten. Um auch die Handhabung der Klopfmotoren einheitlich zu gestalten und damit die Meßgenauigkeit weiter zu steigern, wurden erstmalig in Deutschland vom Technischen Prüfstand Oppau Lehrgänge in der Klopfwertbestimmung von Benzinen durchgeführt. Aus dem gleichen Bestreben heraus wurden Vorrichtungen entwickelt, die ein rasches und genaues Arbeiten beim Ansetzen von Vergleichsmischungen, die zur Oktanzahlbestimmung nötig sind, ermöglichen. Auch diese Hilfsmittel sind heute bei den meisten Prüfstellen eingeführt. Seit einigen Jahren ist man bestrebt, durch Vergleichsmessungen, die halbjährlich vom Techn. Prüfstand Oppau unter Mitarbeit von Behörden, Forschungsstellen und der Industrie durchgeführt werden, die deutschen Klopfmotoren einheitlich auszurichten, und sie in der Zeit zwischen diesen Vergleichsversuchen durch besonders ausgewählte Einstellbenzine zu überwachen. Wie das Ergebnis dieser Untersuchungen zeigt, kann heute die Meßgenauigkeit bei der Bestimmung der Klopffestigkeit mit ± 0,6 OZ angenommen werden (Bild 2), wozu die

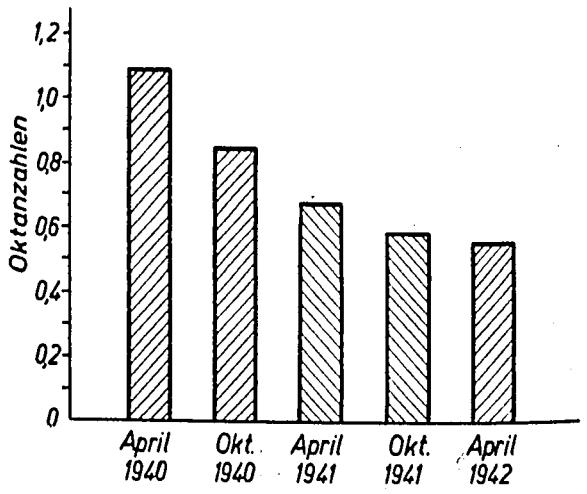



Bild 2. Mittlerer Meßfehler

*) ASTM = American Society for Testing Materials.

[redacted] konnten dann von dem schon gut
[redacted]rüfstand in Oppau auf deutsche
[redacted]n werden, wobei es sich zeigte, daß
[redacted]es in Größe und Bauweise die am
[redacted]rikanischen Klopfmotor erhaltenen
[redacted]ergleichbar sind. Diese Motoren sind
[redacted] unter der Bezeichnung „I. G.-Prüfmotor" (Bild 1) be-
[redacted]annt geworden. Heute werden sie von der Daimler-Benz
[redacted]G. Mannheim hergestellt und sind im In- und Ausland
[redacted]weit verbreitet.

So hat nach tastenden Versuchen die Entwicklung
[redacted]er Klopfwertbestimmung einen gewissen Abschnitt er-
[redacted]reicht. Hiernach wird in Deutschland die Klopffestigkeit
[redacted]von Benzinen angegeben in Oktanzahlen, die mit genau
[redacted]definierten Stoffen (Oktan und Heptan), unter vorge-
[redacted]schriebenen Verhältnissen (Motor- und Research-
[redacted]methode) in zugelassenen Prüfmotoren (CFR- und
[redacted]Motor) bestimmt werden. Je größer eine solche
[redacted]Zahl gefunden wird, umso besser ist der Kraft-
[redacted]stoff.

## [redacted]Meßgenauigkeit

[redacted]Es liegt in der Natur der Oktanzahlbestimmung, daß
[redacted]eine gewisse Streugrenze unvermeidlich ist. Durch Nor-
[redacted]men von Prüfmotor und Prüfweise hat man versucht, diese
[redacted]Streuungen so klein wie möglich zu halten. Um auch die
[redacted]Ausführung der Klopfmotoren einheitlich zu gestalten und
[redacted]damit die Meßgenauigkeit weiter zu steigern, wurden erst-
[redacted]malig in Deutschland vom Technischen Prüfstand Oppau
[redacted]Vergleichsversuche in der Klopfwertbestimmung von Benzinen
[redacted]durchgeführt. Aus dem gleichen Bestreben heraus wurden
[redacted]Prüfmotoren entwickelt, die ein rasches und genaues
[redacted]Einpassen von Vergleichsmischungen, die
[redacted]Einstellung nötig sind, ermöglichen. Auch
[redacted]werden heute bei den meisten Prüfstellen
[redacted]seit einigen Jahren ist man bestrebt, durch
[redacted]Versuche, die halbjährlich vom Techn. Prüf-
[redacted]stand Oppau unter Mitarbeit von Behörden, Forschungs-
[redacted]stellen und der Industrie durchgeführt werden, die deut-
[redacted]schen Klopfmotoren einheitlich auszurichten, und sie in
[redacted]der Zeit zwischen diesen Vergleichsversuchen durch be-
[redacted]sonders ausgewählte Einstellbenzine zu überwachen. Wie
[redacted]das Ergebnis dieser Untersuchungen zeigt, kann heute
[redacted]eine Meßgenauigkeit bei der Bestimmung der Klopffestig-
[redacted]keit mit ± 0,6 OZ angenommen werden (Bild 2), wozu die

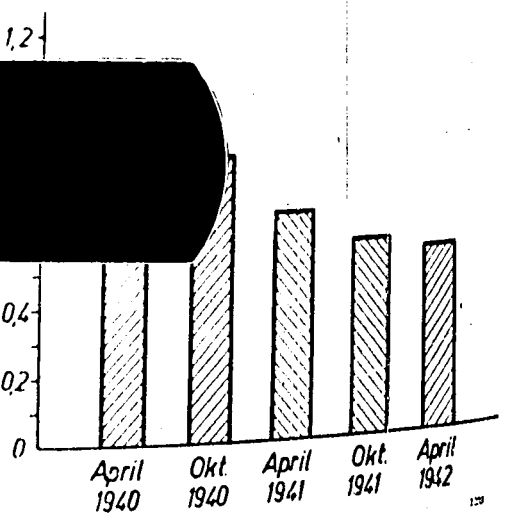



Bild 2. Mittlerer Meßfehler



vom Techn. Prüfstand Oppau entwickelten Unterbezugskraftstoffe mit beigetragen haben. Der jetzt erreichte Wert mit ± 0,6 OZ entspricht einem Unterschied im Benzolgehalt des Kraftstoffes von etwa ± 1%; er ist viel zu gering, um sich im üblichen Fahrzeugmotor praktisch auswirken zu können.

## Anwendung der Oktanzahl

Während so die Oktanzahl eines Kraftstoffes jetzt genügend genau durch jede zuverlässige Prüfstelle bestimmt werden kann, ist ihre Anwendung umstritten und unterliegt oft vielen Mißdeutungen. Es ist zunächst festzustellen, daß die Oktanzahlbestimmung eine konventionelle Prüfweise ist, und daß jedes Abgehen von den vereinbarten Prüfbedingungen, Eichstoffen und Klopfmotoren Änderungen in den Meßwerten zur Folge haben kann. Durch schärfere Betriebsbedingungen erhält man in der Regel kleinere, durch mildere Bedingungen höhere Oktanzahlen. Die Oktanzahlbestimmung durch Klopfmotoren wurde so entwickelt, daß die mit ihr erhaltenen Ergebnisse übereinstimmen mit den Ergebnissen von Messungen, die bei Fahrversuchen auf der Landstraße als Mittelwerte verschiedener Wagenbaumuster und Kraftstoffsorten erhalten worden sind. Dies bedeutet, daß für den einzelnen Fahrzeugmotor oder für eine besondere Benzinsorte die laboratoriumsmäßig gefundene Bewertung nicht immer ganz genau stimmen wird. Benzine mit gleicher Oktanzahl können sich im Betrieb also etwas verschieden verhalten, doch halten sich die bisher beobachteten Unstimmigkeiten in erträglichen Grenzen (Bild 3). Sollten früher oder später erhebliche Änderungen im Aufbau oder im Betrieb der Motoren oder in der Zusammensetzung der Kraftstoffe durchgeführt werden, so ist damit der Zeitpunkt für eine Nachprüfung des Verfahrens zur Bestimmung der Oktanzahl gegeben.

## Klopfwertangabe

Während heute die Oktanzahl der üblichen Motorenkraftstoffe bekannt ist, trifft dies für den Oktanzahlbedarf der meisten Motoren noch nicht zu. Lediglich für die deutschen Fahrzeugmotoren besteht die Vorschrift, daß mit einem Benzin-Benzolgemisch von OZ 74 kein Klopfen auftreten darf. Wie groß die Klopfreserve dann noch ist, und wie diese bei den einzelnen Motorenbaumustern sich mit den Betriebszuständen ändert, ist noch sehr wenig untersucht. Aus dieser Unkenntnis heraus werden oft Fehlschlüsse gezogen und dann die Oktanzahlbestimmung als unzuverlässig, ja als irreführend abgelehnt.

Man kann das Abstimmen des Motors auf den Kraftstoff (Maßeinheit „Oktanzahl") vergleichen mit dem Einpaß von Welle in Bohrung (Maßeinheit „Millimeter"). Auch hier bezieht sich das Nennmaß und das Nennspiel auf genau vorgeschriebene Verhältnisse (Raumtemperatur 20°) und ändert sich, wenn der praktische Betrieb hiervon abweicht. So kann beispielsweise eine Welle, die bei der Bezugstemperatur mit vorgeschriebenem Spiel in der zugehörigen Büchse läuft, je nach den verwendeten Werkstoffen unter den Betriebsverhältnissen klemmen, oder aber ein unzulässig großes Spiel aufweisen. Niemand aber würde auf den Gedanken kommen, deshalb das Maßsystem abzulehnen; allenfalls könnte erwogen werden, die Einpaßgrößen bei günstiger gelegenen Bezugstemperaturen zu ermitteln. Während aber beim Einpaß von Welle und Bohrung diese Verhältnisse vorhergesehen und in Rechnung gestellt werden können, weil der Ausdehnungskoeffizient der beiden Werkstoffe bekannt ist, ist eine entsprechende Maßnahme im Gebiet der Klopfmessung noch nicht erfolgt. Es fehlt hier, wie bereits erwähnt, die Angabe des Oktanzahlbedarfs des Motors, und außerdem eine dem Ausdehnungskoeffizienten entsprechende Angabe für Motor und Kraftstoff, wenn deren Bedingungen im praktischen Betrieb von den Bedingungen während des Prüfens abweichen. Naturgemäß sind solche Beiwerte für Motor und Kraftstoff schwieriger aufzustellen als die Ausdehnungskoeffizienten für Werkstoffe, weil auf die Größe der Beiwerte außerordentlich viele Einflüsse, die sich teils überlagern, teils aufheben, wirksam sind. Entsprechende Vorschläge sind vom Techn. Prüfstand Oppau ausgearbeitet worden; nach diesen würden Motor und Kraftstoff durch ein Zweipunktverfahren bewertet. Hierbei wird der Motor mit zwei möglichst verschiedenartigen Eichmischungen, und der Kraftstoff unter zwei sehr verschiedenen Betriebszuständen geprüft. Die Verwirklichung dieser Vorschläge zeigt Bild 4. Hierin bedeutet die stark ausgezogene Linie die Nenn-Oktanzahl, die parallel dazu verlaufende dünne Linie die unter günstigeren Verhältnissen ermittelte Oktanzahl, und der Abstand dieser beiden Linien den OZ-Beiwert. Dieser ist deshalb für den Motor negativ, für die Kraftstoffe aber positiv, weil alle Nenn-Oktanzahlen aus Sicherheitsgründen auf die ungünstigsten Betriebsverhältnisse bezogen sind. Deren Milderung bedingt eine Verringerung des OZ-Anspruchs des Motors und eine Steigerung der OZ des Kraftstoffes. So läuft im Beispiel nach Bild 4 der Motor a gerade klopffrei mit einer paraffinischen Eichmischung von der MOZ 74. Wird der gleiche Motor aber mit einem Benzin-Benzol-Gemisch anstelle mit der paraffinischen Eichmischung betrieben, so ver-

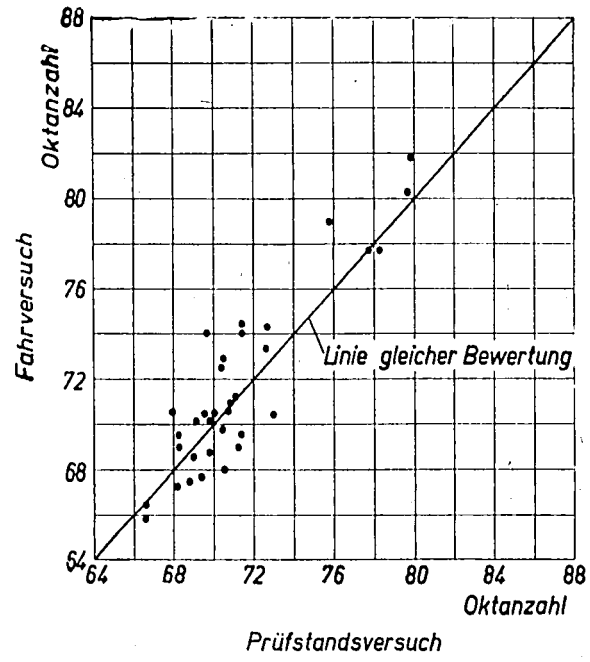
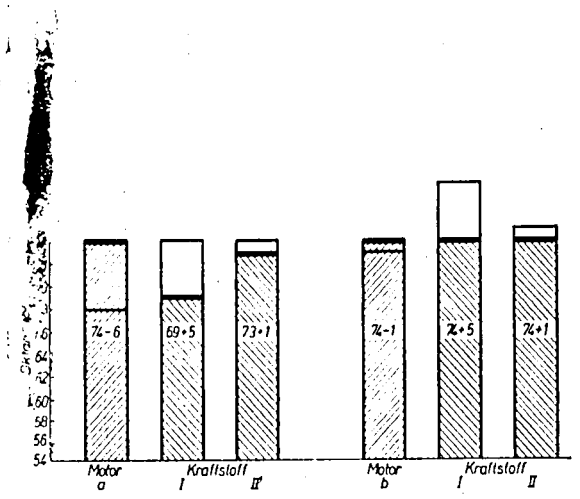



Bild 3. Oktanzahlbestimmung durch Fahrversuch und Prüfstandsversuch




*Bewertung von Motor und Kraftstoff durch Nenn-Oktanzahl und Beiwert*

*Bei Motoren ist der Beiwert negativ, bei Kraftstoffen positiv.*
*Der Motor a hat milde, der Motor b hat strenge Betriebsbedingungen.*
*Der Kraftstoff I ist aromatischer, der Kraftstoff II ist paraffinischer Natur.*

1238

Bild 4. Abstimmung von Motor und Kraftstoff

...ssert die milde Betriebsweise des Motors a das Klopfverhalten des Benzolgemisches mehr als dasjenige der Eichmischung. Deshalb erweist sich jetzt das Benzolgemisch mit der MOZ 68 gleichwertig der Eichmischung mit der MOZ 74. Der Oktanzahlbedarf des Motor a kann also mit OZ 74 — 6 angegeben werden.

In ähnlicher Weise wird der Kraftstoff I am Klopfmotor mit strengen Betriebsbedingungen (z. B. Motor-Methode) mit der MOZ 69 bestimmt, während eine Messung unter milden Betriebsverhältnissen (z. B. Research-Methode) eine um 5 Einheiten größere ROZ ergibt. Der Klopfwert des Kraftstoffes I kann demnach mit OZ 69 + 5 angegeben werden.

Bei Motoren, die infolge milder Betriebsbedingungen einen großen Beiwert aufweisen, kann die Nenn-OZ des Kraftstoffes kleiner sein als der OZ-Bedarf des Motors. Dies ist auf Bild 4 links dargestellt. Hingegen muß bei Motoren mit kleinem Beiwert (das sind thermisch stark belastete Motoren, vgl. rechte Seite von Bild 4) die Nenn-OZ des Kraftstoffes ebenso groß sein wie der OZ-Bedarf des Motors. Kraftstoffe, welche die gleiche oder eine größere OZ besitzen als dem OZ-Bedarf des Motors entspricht, sind also in allen Fällen ausreichend klopffest.

## Prüfweisen

Von den vielen Prüfweisen, die heute bei der Oktanzahlbestimmung von Benzinen benutzt werden, ist die Motor-Methode die gebräuchlichste. Die besonders in Amerika noch benutzten Verfahren haben keine größere Bedeutung erlangen können; oft verdanken sie ihre Anwendung nur dem Bestreben, aus Werbegründen große Zahlenwerte für die Oktanzahl zu erhalten.

Eine Ausnahme hiervon bildet die Army-Air-Corps-Methode für Flugbenzine, die aus Beobachtungen des amerikanischen Flugbetriebes heraus dort an einem besonderen Klopfmotor entwickelt worden ist. Auch in Deutschland hat man der Untersuchung von Flugbenzinen besondere Beachtung geschenkt. In einer Prüfanlage, die unter möglichster Verwendung von Teilen des Flugmotors gebaut und unter ähnlichen Verhältnissen wie dieser betrieben wird, wird die Überladbarkeit der Flugkraftstoffe ermittelt (DVL-Überladeverfahren). Die hierbei erhaltenen Richtwerte sucht man aus Vereinfachungsgründen auch an kleineren Motoreinheiten zu erhalten, wozu der I. G.-Prüfmotor, der I. G.-Prüfdiesel und das Oppauer Verfahren geeignet erscheinen. Die Entwicklung ist hier noch nicht abgeschlossen.

Für die Zwecke der Betriebsüberwachung und Abnahme, wo man es mit der stets gleichen Kraftstoffart zu tun hat, genügt die Oktanzahlbestimmung nach einer einzigen Methode (z. B. Motor-Methode). Die nach diesem Einpunktverfahren erhaltenen Erkenntnisse werden wesentlich erweitert durch Prüfen unter geänderten Bedingungen (z. B. Research-Methode) wie im Abschnitt „Klopfwertangabe" bereits ausgeführt worden ist.

## Weitere Entwicklung der Klopfwertbestimmung

Die Klopfwertbestimmung nimmt heute einen derartig wichtigen Platz bei der Beurteilung des Kraftstoffes ein, daß sie aus der Reihe der Untersuchungsmethoden nicht mehr wegzudenken ist. Demgemäß laufen die Bestrebungen heute nur noch darauf hinaus, die Untersuchung als solche einfacher, rascher und zuverlässiger zu gestalten.

Die Bemühungen, den Klopfmotor bei der Klopfwertbestimmung entbehrlich zu machen, werden fortgesetzt. Bisher ist solchen Versuchen (Jentsch, Marder) der Erfolg versagt geblieben. Auch die Beurteilung nach chemisch-physikalischen Daten zeigte unbefriedigende Ergebnisse. So bleiben zunächst nur die Bemühungen, den Klopfmotor und besonders seine Meßanlage weiter zu entwickeln.

Wie schon ausgeführt, sind mit steigender Entwicklung von Motor und Kraftstoff die Betriebsverhältnisse bei der Oktanzahlbestimmung auf ihre Zweckmäßigkeit nachzuprüfen. Eine Änderung der Betriebsbedingungen mit dem Ziel, die Ergebnisse auf dem Prüfstand denen im Fahrbetrieb noch besser als bisher anzupassen, ist also durchaus möglich.

Gangbar erscheint auch der Weg, Dieselkraftstoffe, die bisher nach der Cetanzahl, und Ottokraftstoffe, die nach der Oktanzahl bewertet werden, in einer einzigen Maßeinheit auszudrücken. Wie Versuche des Technischen Prüfstandes gezeigt haben, ist dies durchaus möglich. Allerdings tritt hierbei eine Umbewertung mancher Kraftstoffe ein, über deren Bedeutung für die Praxis erst weitere Untersuchungen Klarheit schaffen müssen.

Wie schon erwähnt, werden in Deutschland Fahr- und Flugbenzine nach getrennten Prüfweisen untersucht. Da hierbei für handelsübliche Benzine der Unterschied in der Bewertung nicht besonders groß ist, könnte man sich für laufende Messungen auf ein einziges Verfahren beschränken, wofür wegen der internationalen Verbreitung die Motor-Methode in Frage käme. Früher durchgeführte Versuche des Technischen Prüfstandes hatten gezeigt, daß die Prüfstandsbewertung nach der Motor-Methode auch in Deutschland in brauchbarer Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Fahrpraxis steht. Selbstverständlich bleibt die Bedeutung der Research-Methode für wissenschaftliche Untersuchungen ungeändert; manche Mißverständnisse könnten aber bei Verwendung von nur einer einzigen Prüfweise vermieden werden.

Richtwerte sucht man aus Verein- auch an kleineren Motoreinheiten zu er I.G.-Prüfmotor, der I.G.-Prüfdiesel r Verfahren geeignet erscheinen. Die hier noch nicht abgeschlossen.

Wecke der Betriebsüberwachung und Ab- Fälle, wo man es mit der stets gleichen Kraftstoffart zu tun hat, genügt die Oktanzahlbestimmung nach einer einfachen Methode (z. B. Motor-Methode). Die nach die- sem Einpunktverfahren erhaltenen Erkenntnisse werden wesentlich erweitert durch Prüfen unter geänderten Be- dingungen (z. B. Research-Methode) wie im Abschnitt „Klopfwertangabe" bereits ausgeführt worden ist.

### Weitere Entwicklung der Klopfwert-

tbestimmung nimmt heute einen der- t: bei der Beurteilung des Kraftstoffes er Reihe der Untersuchungsmethoden denken ist. Demgemäß laufen die Be- e nur noch darauf hinaus, die Unter- chung als solche einfacher, rascher und zuverlässiger zu gestalten.

Die Bemühungen, den Klopfmotor bei der Klopf- wertbestimmung entbehrlich zu machen, werden fortge- setzt. Bisher ist solchen Versuchen (Jentsch, Marder) der Erfolg versagt geblieben. Auch die Beurteilung nach motorischen Daten zeigte unbefriedigende Ergebnisse. So bleiben zunächst nur die Bemühungen, den Klopfmotor und besonders seine Meßanlage weiter zu entwickeln.

geführt, sind mit steigender Entwick- d Kraftstoff die Betriebsverhältnisse estimmung auf ihre Zweckmäßigkeit Änderung der Betriebsbedingungen Ergebnisse auf dem Prüfstand denen doch besser als bisher anzupassen, ist durchaus möglich.

Gangbar erscheint auch der Weg, Dieselkraftstoffe, die bisher nach der Cetanzahl, und Ottokraftstoffe, die nach der Oktanzahl bewertet werden, in einer einzigen Maßzahl auszudrücken. Wie Versuche des Technischen Prüfstandes gezeigt haben, ist dies durchaus möglich. Allerdings tritt hierbei eine Umbewertung mancher Kraftstoffe ein, über deren Bedeutung für die Praxis erst weitere Untersuchungen Klarheit schaffen müssen.

wähnt, werden in Deutschland Fahr- ch getrennten Prüfweisen untersucht. elsübliche Benzine der Unterschied cht besonders groß ist, könnte man essungen auf ein einziges Verfahren wegen der internationalen Verbrei- ethode in Frage kämé. Früher durch- führte Versuche des Technischen Prüfstandes hatten gezeigt, daß die Prüfstandsbewertung nach der Motor-Methode auch in Deutschland in brauchbarer Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Fahrpraxis steht. Selbstverständlich bleibt die Bedeutung der Research-Methode für wissenschaftliche Untersuchungen unge- ändert; manche Mißverständnisse könnten aber bei Verwendung von nur einer einzigen Prüfweise vermieden werden.



# Prüfung von Dieselkraftstoffen

Von Dipl.-Ing. L. KÖHLER

Der Technische Prüfstand verfügt über ein neuzeitlich und gut eingerichtetes Motorenlaboratorium zur Untersuchung und Entwicklung von Dieselkraftstoffen, sowie zur Erforschung der Verbrennungsvorgänge im Dieselmotor. Die Einrichtungen wurden zum großen Teil auf dem Prüfstand selbst entwickelt und sind vielfach Vorbild für andere Forschungsstellen geworden.

Als Prüfgeräte werden hauptsächlich kleine Einzylindermotoren verwendet, jeder für sich auf einem eigenen Fundamentsockel aufgestellt, sodaß sie sich bei den Messungen nicht gegenseitig durch Erschütterungen stören können. Die Einzylindermotoren sind leicht zu handhaben, können gut überwacht werden, und sind deshalb für Prüfungen und Versuche mit Dieselkraftstoffen besonders geeignet. Sie haben weiterhin den Vorteil, daß bereits kleine Kraftstoffmengen für die Versuche genügen.

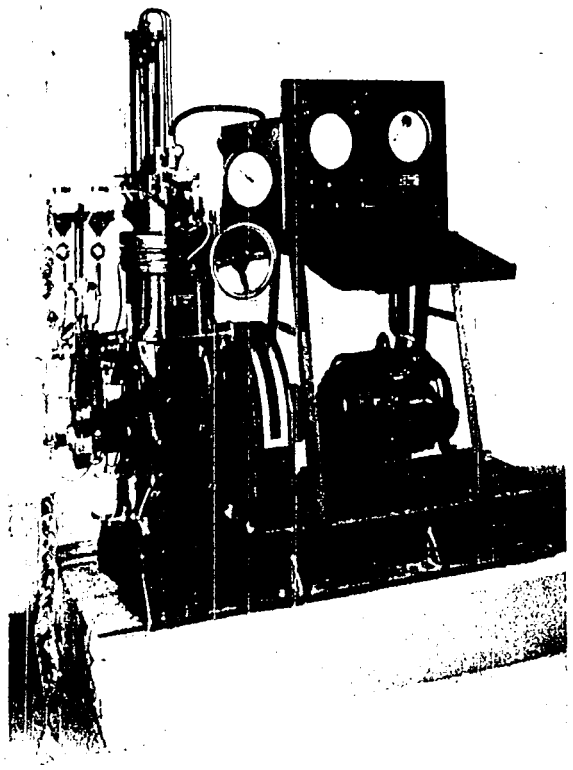


Bild 1. Der I. G.-Prüfdiesel mit den Meßeinrichtungen [1101]

Der wichtigste und am meisten verwendete Prüfmotor ist der I.G.-Prüfdiesel, von dem mehrere Stück vorhanden sind. Hiermit wird die Zündwilligkeit, d. h. die Cetanzahl, sowie der Druckverlauf während der Verbrennung gemessen. Dieser Motor sowie das an ihm verwendete Zündverzugsverfahren zur Bestimmung der Cetanzahl wurden auf dem Techn. Prüfstand entwickelt und sind durch Verfügung des Reichsverkehrsministers zur Norm für das deutsche Reichsgebiet erhoben worden. Der I.G.-Prüfdiesel wird serienmäßig von den Motoren-Werken Mannheim hergestellt und in mehr als 50 Stück auf den verschiedensten Prüffeldern, auch des Auslandes, verwendet. Mit ihm können alle Kraftstoffe vom schwer zündenden Teeröl bis zu den zündwilligsten Syntheseskraftstoffen untersucht werden. Die Cetanzahl des Kraftstoffs läßt sich bei der Messung sofort an einem Cetanzahlmesser ablesen. Das Verdichtungsverhältnis kann durch einfaches Verstellen an einem Handrad beliebig zwischen $\varepsilon = 30 : 1$ und $\varepsilon = 5 : 1$ eingestellt, ebenso der Einspritzbeginn weitgehend verändert werden, sodaß dieser Motor insbesondere auch für allgemeine Versuche gut geeignet ist. Zur Messung des Zündverzuges und des Druckverlaufes wird ein piezoelektrischer Indikator benutzt, an dessen Entwicklung sich der Technische Prüfstand zusammen mit der Betriebskontrolle Oppau gleichfalls rege beteiligt hat. Mittels sinnvoll eingerichteter Geräte kann der Druckverlauf als stehendes Bild zusammen mit den verschiedensten Kennmarken, z. B. dem Einspritzbeginn der Düse, dem Totpunkt und bestimmten Einstellmarken, auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht werden.

Außer dem I.G.-Prüfdiesel ist für die Cetanzahlmessung noch ein HWA-Motor vorhanden, der bekanntlich nach dem Drosselverfahren arbeitet.

Für grundsätzliche Untersuchungen über die Verbrennung im Dieselmotor wurde ein dem I.G.-Prüfdiesel ähnlicher Motor mit einem Glasfenster ausgerüstet. An diesem wird die Flammenausbildung bei verschiedenen Brennstoffen und Einspritzdüsen untersucht.

Weitere Prüfmotoren dienen zur Messung der Verkokungsneigung der Kraftstoffe. Für die Verkokungsneigung gibt wohl der Conradsontest einen Anhalt, jedoch ist vielfach die unmittelbare Prüfung im Motor notwendig. Durch geschickte Wahl der Laufbedingungen lassen sich diese im üblichen Motor mitunter lange dauernden Versuche auf sehr kurze Laufzeiten beschränken.

Zur Messung der Leistung und des Verbrauches mit den verschiedensten Kraftstoffen sind eine Reihe weiterer Dieselmotoren vorhanden, die grundsätzlich alle praktisch wichtigen Verbrennungsverfahren umfassen. Neben Einzylindermotoren stehen hierfür auch Mehrzylinder-Fahrzeugmotoren von Daimler-Benz, MAN usw. zur Verfügung. Für sehr zähflüssige Kraftstoffe wurde ein Dieselmotor mit besonderen Aufheiz- und Warmhaltevorrichtungen der Kraftstoffleitungen und Einspritzorganen ausgerüstet. Es können damit auch Rückstandskraftstoffe oder „Fließkohle", die für Schiffs- oder ortsfeste Anlagen von Bedeutung sein können, leicht erprobt werden. Umgekehrt können in einem Kälthaus auch Motorversuche bei einer Kälte bis zu —30° durchgeführt werden.

Neben den Prüfmotoren besitzt das Dieselmotorenlaboratorium noch eine Reihe von Prüfeinrichtungen um unabhängig vom Motor besonders interessierende Fragen zu klären. Mit diesen Einrichtungen wird z. B. die Zerstäubung des Kraftstoffes, sowie die mengenmäßige Spritzcharakteristik während des Spritzvorgangs und dessen Veränderung durch Verschleiß der Düse bei ungeeignetem Kraftstoff geprüft. Zur Beobachtung des Kraftstoffstrahls

wurden weitere Geräte entwickelt, die an anderer Stelle beschrieben sind. Hingewiesen werden soll hier noch auf Versuchsbomben, in denen die Entzündlichkeit von Kraft- und Schmierstoffen in z. B. sauerstoffangereicherter Luft abhängig vom Druck und von der Temperatur gemessen werden.

Ergänzt werden diese auf dem Prüfstand durchgeführten Versuche durch die Erprobung im Fahrversuch auf der Landstraße, für die ein eigener Lastwagen zur Verfügung steht. Außerdem können wir uns stets weitere Fahrzeuge für die Versuche ausleihen.

Die motorische Prüfung der von den Erzeugerstellen der IG. zugesandten Kraftstoffe, sowie der von den chemischen Forschungslaboratorien, z. B. dem Ammoniak-Laboratorium Oppau und den Hochdruckversuchen Lu, entwickelten Kraftstoffproben nehmen naturgemäß einen wesentlichen Anteil der laufenden Arbeiten ein. Daneben prüfen wir auch die Kraftstoffe anderer Erzeuger, z. B. die auf dem Markt erhältlichen Tankstellendieselkraftstoffe, um stets einen genauen Überblick über die Beschaffenheit sämtlicher Dieselkraftstoffe zu besitzen. Jährlich werden mehrere hundert Dieselkraftstoffe untersucht. Außer diesen Kraftstoffprüfungen führt der Technische Prüfstand auch eigene Forschungsarbeiten durch, insbesondere über die Erforschung des Verbrennungsablaufes in Dieselmotoren, sowie über die Verbrennungseigenschaften der Dieselkraftstoffe. In grundsätzlichen Untersuchungen wurden z. B. die Betriebszustände untersucht, die auf die Länge des Zündverzuges, sowie für den rauhen Gang des Motors und für gute Leistung von Einfluß sind. Es wurde hierbei beobachtet, daß höhere Verdichtung, sowie höhere Kühl- und Ansauglufttemperatur den Zündverzug verringern, hohe Drehzahl sowie zu frühes und zu spätes Einspritzen des Kraftstoffes den Zündverzug vergrößern, daß dagegen die Einspritzmenge allein auf den Zündverzug nur geringen Einfluß hat. Bemerkenswert ist die Feststellung, daß für gute Leistung ein verhältnismäßig großer Zündverzug mit entsprechend großer Voreinspritzung am günstigsten ist. Einen Überblick über das Zündverhalten der Kraftstoffe entsprechend ihrem chemischen Aufbau gibt die nachstehende Tafel. Die aromatischen Kraftstoffe unterscheiden sich von den paraffinischen nicht allein durch ihre geringe Zündwilligkeit, sondern besitzen im allgemeinen auch den steileren Druckanstieg, d. h. sie haben die größere Zündgeschwindigkeit. Eine Cetanzahlerhöhung ergibt daher auch allgemein keine höhere Leistung, sondern eine Verbesserung des Anlaßverhaltens beim Starten des Motors, sowie ruhigeren Gang während des Betriebes.

*) Zwischen der Cetanzahl und der Oktanzahl wurde die folgende angenäherte Beziehung gefunden CaZ = 60 — 0,5 OZ.

Zahlentafel: Cetanzahlen und Stoffwerte von Kraftstoffen, gemessen im I. G.-Prüfdiesel nach dem Zündverzugsverfahren

| Kraftstoff | Cetanzahl*) | Wichte (20°) | Siedebereich 5 bis 95% °C | Viscosität cSt. | Stockpunkt °C | Flammpunkt o. T. °C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Äthan | | 0,800 | 76/78 | 0,9 | <—30 | <20 |
| Methanol | <0 | 0,808 | 66 | 0,8 | <—30 | <20 |
| Reinbenzol | | 0,879 | 81 | 0,65 | +4 | <20 |
| α-Methylnaphthalin | | 1,02 | 245/247 | 3,12 | <—30 | 115 |
| Propan | 0 | 0,563 | um —40 | — | —190 | <20 |
| Treibgas | | 0,54 | um —30 | — | <—30 | <20 |
| Steinkohlenteeröl | 5 | 1,05 | 215/380 | 7,8 | 0 | 95 |
| Steinkohlenöl | 10 | 1,05 | 240/325 | 26 | —30 | >100 |
| Tetralin rein | | 0,971 | 200/210 | 2,3 | <—30 | — |
| Iso-Oktan rein | 15 | 0,692 | 94/96 | 0,7 | <—30 | <20 |
| Cyclohexan rein | 20 | 0,777 | 78/82 | 1,25 | +6 | — |
| S 300 (Dieselbezugskraftstoff) | | 0,870 | 200/260 | 1,93 | <—30 | 75 |
| Fahrbenzin OZ 74 | 25 | 0,735 | 55/160 | 0,6 | <—30 | <20 |
| Braunkohlenöl | 30 | 0,920 | 245/330 | 5,3 | —16 | 105 |
| Grundbenzin OZ 65 | | 0,735 | 50/195 | 0,6 | <—30 | <20 |
| Gasöl aus gecracktem Erdöl | 35 | 0,890 | 220/300 | 5,0 | —45 | 85 |
| Treibgas aus Braunkohle-Schwelöl | | 0,885 | 210/330 | 3,5 | —15 | 80 |
| Schieferöl | 40 | 0,875 | 244/345 | — | <—20 | 105 |
| Schmieröl (Shell 3x) | 42,5 | 0,905 | über 350 | $28_{38}$, | —12 | 225 |
| Schmieröl (Gargoyle AE) | 45 | 0,900 | über 350 | $25_{38}$, | — | 226 |
| Dekalin rein | | 0,815 | 210/225 | — | <—30 | — |
| Tankstellen-Gasöle aus Erdöl | 45 bis 50 | 0,845 bis 0,850 | 225/360 | 3,6 bis 5,0 | —15 bis —25 | 85 bis 90 |
| Dieselkraftstoff II | | 0,830 | 200/300 | 3,25 | —25 | 85 |
| n-Hexadecan rein | 50 | 0,660 | 68/70 | 0,6 | <—30 | <20 |
| Petroleum | 55 | 0,800 | 160/320 | 1,55 | <—30 | 51 |
| Schmieröl (Essolub) | | 0,880 | über 350 | 11,2 | —31,5 | 231 |
| n-Heptan | 57 | 0,680 | 93/95 | 0,7 | <—30 | <20 |
| Gasöl aus paraffinischem Erdöl | 60 | 0,840 | 250/360 | 5,6 | <—30 | >65 |
| n-Octan | | 0,704 | 125/128 | 0,8 | <—30 | <20 |
| Cetenöl | 85 | 0,780 | 285/290 | 3,9 | —26 | — |
| Synthetisches Dieselöl | | 0,775 | 220/320 | 2,85 | —12 | 91 |
| Cetan | 100 | 0,775 | 287/290 | 4,55 | +16 | 136 |
| RCH | | 0,785 | 300/320 | 5,80 | +14,5 | — |

…genschaften der Dieselkraftstoffe. In gru… Untersuchungen wurden z. B. die Betri… ersucht, die auf die Länge des Zündverzugs… n rauhen Gang des Motors und für g… n Einfluß sind. Es wurde hierbei beobach… Verdichtung, sowie höhere Kühl- und … Saugluttemperatur den Zündverzug verringern, h… Drehzahl sowie zu frühes und zu spätes Einspritzen … Kraftstoffes den Zündverzug vergrößern, daß dage… die Einspritzmenge allein auf den Zündverzug nur … ungen Einfluß hat. Bemerkenswert ist die Feststellu… daß für gute Leistung ein verhältnismäßig großer Zünd… verzug mit entsprechend großer Voreinspritzung … günstigsten ist. Einen Überblick über das Zündverhalt… der Kraftstoffe entsprechend ihrem chemischen Aufb… gibt die nachstehende Tafel. Die aromatischen Kraftst… …n sich von den paraffinischen nicht al… …eringe Zündwilligkeit, sondern besitzen … …uch den steileren Druckanstieg, d. h. …ßere Zündgeschwindigkeit. Eine Cetanza… …ibt daher auch allgemein keine höhere L… …ern eine Verbesserung des Anlaßverhalte… …n des Motors, sowie ruhigeren Gang währe… des Betriebes.

*) Zwischen der Cetanzahl und der Oktanzahl wurde die folgende angenäherte Beziehung gefunden CaZ = 60 — 0,5 OZ.

…ten, gemessen im I. G.-Prüfdiesel nach dem Zündverzugsverfahren

| …Wasser (%) | Siedebereich 5 Vol.-% 95 % °C | Viscosität cSt. | Stockpunkt °C | Flammpunkt o. T. °C |
|---|---|---|---|---|
| | | 0,9 | <—30 | <20 |
| | | 0,8 | <—30 | <20 |
| | | 0,65 | +4 | <20 |
| | | 3,12 | <—30 | 115 |
| | | — | —190 | <20 |
| | | — | <—30 | <20 |
| | …0 | 7,8 | 0 | 95 |
| 1,05 | 240/325 | 26 | —30 | >100 |
| 0,971 | 200/210 | 2,3 | <—30 | — |
| 0,692 | 94/96 | 0,7 | <—30 | <20 |
| 0,777 | 78/82 | 1,25 | +6 | — |
| 0,870 | 200/269 | 1,93 | <—30 | 75 |
| 0,735 | 55/160 | 0,6 | <—30 | <20 |
| 0,920 | 245/330 | 5,3 | —16 | 105 |
| 0,735 | 50/195 | 0,6 | <—30 | <20 |
| 0,850 | 220/300 | 5,0 | —45 | 85 |
| 0,885 | 210/330 | 3,5 | —15 | 80 |
| | | — | <—20 | 105 |
| | | $28_{38}$ | —12 | 225 |
| | | $25_{38}$ | — | 226 |
| | | — | <—30 | — |
| | | 3,6 bis 5,0 | —15 bis —25 | 85 bis 90 |
| | | 3,25 | —25 | 85 |
| | | 0,6 | <—30 | <20 |
| 0,800 | 160/320 | 1,55 | <—30 | 51 |
| 0,880 | über 350 | 11,2 | —31,5 | 231 |
| 0,680 | 93/95 | 0,7 | <—30 | <20 |
| 0,840 | 250/360 | 5,6 | <—30 | >65 |
| 0,704 | 125/128 | 0,8 | <—30 | <20 |
| 0,780 | 285/290 | 3,9 | —26 | — |
| 0,775 | 220/320 | 2,85 | —12 | 91 |
| 0,775 | 287/290 | 4,55 | +16 | 136 |
| 0,785 | 300/320 | 5,80 | +14,5 | — |



# Über Anlaßhilfsmittel für Dieselmotoren bei Kälte

Von Dipl.-Ing. H. LEIB

Das Anlassen der Brennkraftmaschinen erfordert im Gegensatz zu anderen Kraftmaschinen schon bei Normaltemperaturen besondere Vorkehrungen, die durch die Art des Arbeitsverfahrens bedingt sind. Wird dort, wie z. B. bei der Dampfmaschine eine arbeitsfähige Füllung zugeführt, so findet hier in der Maschine selbst eine Energieumwandlung statt, die zu ihrer Einleitung bestimmte Zustände im Verbrennungsraum voraussetzt. Der eingespritzte Kraftstoff muß bei Dieselmotoren in möglichst feiner Verteilung gleichmäßig im Brennraum vorhanden sein. Die Tröpfchenfeinheit ist dabei abhängig von der Geschwindigkeit, mit der der Strahl eingespritzt wird, während die Verteilung von der Gasbewegung im Zylinder und somit von der Kolbengeschwindigkeit abhängt. Tröpfchenfeinheit und Verteilung sind also beide abhängig von der Drehzahl des Motors. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß bei schwerflüchtigen Brennstoffen, wie Dieselöl noch größerer Wert auf gute Zerstäubung als bei leichtflüchtigen zu legen ist. Es genügt aber die feine Verteilung des Brennstoffes allein nicht, denn zur Einleitung der Zündung muß die Luft durch die Verdichtung auf bestimmte Temperatur gebracht worden sein.

Während nun im Betrieb durch die Schwungkraft bei warmer Maschine Verdichtungsdruck- und -temperatur zur Zündung ausreichen, wirken dieser Forderung beim Anlassen schon bei Normaltemperatur und in viel größerem Maße bei Kälte verschiedene Umstände entgegen. Bei der niedrigen Anlaßdrehzahl und kaltem Zylinder stehen zur Wärmeabfuhr an den Wandungen mehr Zeit zur Verfügung, außerdem macht sich die Undichtheit an den Kolbenringen und Ventilen weit stärker bemerkbar, als dies in warmem Zustand der Maschine der Fall ist. So wird z. B. bei kalter Maschine und einer Drehzahl von 100/min nur eine Verdichtungstemperatur von etwa 300° C erreicht ($\varepsilon = 15$) während zur Selbstzündung eines Gasöl-Luftgemisches etwa 400° C notwendig sind. Die warme Maschine erreicht dagegen bei derselben Drehzahl und Verdichtung 550 — 600° C*).

Zu den Zündschwierigkeiten tritt noch die Erhöhung des Anlaßdrehmomentes durch die Abkühlung des Schmieröls, besonders wenn der Wagen über Nacht im Freien steht. So steigt der Durchdrehwiderstand bei einer Abkühlung von + 10° C auf — 10° C auf etwa das dreifache**). Bedenkt man, daß außerdem die Kapazität der Batterie auf einen Bruchteil ihres Wertes bei Normaltemperatur sinkt, so sieht man, welchen Schwierigkeiten bei einem Start bei kalten Temperaturen zu begegnen ist.

Die Herabsetzung des Durchdrehwiderstandes kann durch Vorheizung des Schmieröls, oder, wie in der Flugzeugpraxis öfters angewendet, durch Beimischung von Benzin zum Schmieröl vor dem Start erreicht werden. Durch letzteres Mittel wird die Zähigkeit des Öles und somit die Reibungsarbeit vermindert. Während des Warmwerdens der Maschine verbrennt und verdampft das Benzin im Zylinder und Kurbelgehäuse, so daß das Schmieröl nach kurzer Zeit seine notwendige Viskosität wieder erreicht. Zur Verminderung der Anlaßarbeit kann das Einsetzen der Zündung durch wärmetechnische Hilfsmittel, wie Vorheizung des ganzen Motors oder der Ansaugluft, oder durch Einspritzen niedrigsiedender, leichtentzündlicher Stoffe in den Zylinder oder in das Ansaugrohr erleichtert werden.

Dem Technischen Prüfstand war die Aufgabe gestellt worden, zunächst ein geeignetes Hilfsmittel zur Anwärmung der Ansaugluft zu entwickeln. Die bei einigen Dieselmotortypen eingebauten elektrischen Ansaugluftheizungen (Glühflansch) haben einen erheblichen Stromverbrauch und belasten die während des Starts ohnehin aufs äußerste beanspruchte Batterie, während Glühkerzen, die bei den meisten Vorkammermaschinen Anwendung finden, bei tiefen Temperaturen vielfach nicht ausreichen. Zur praktischen Verwendung wird an ein solches zusätzliches Hilfsmittel vor allem die Forderung einfacher Anwendung gestellt. Es mußte daher von dem Grundsatz ausgegangen werden, einen Heizstoff zu schaffen, der bei hohem Heizwert, leichter Entzündbarkeit doch eine gefahrlose Handhabung ermöglicht. Auch soll er zur größtmöglichen Wärmeausnutzung ohne verteuernden Wärmeaustauscher direkt im Saugrohr des Motors verbrannt werden, was wiederum Aschefreiheit bedingte.

Es wurde nun am Technischen Prüfstand in Verbindung mit dem Ammoniaklabor die „Startkohle" entwickelt. Diese besteht aus einem Gemisch von aschefreiem Kohleextrakt und Chemikalien, die als Sauerstoffträger und Zündbeschleuniger wirken. Ihr Aschegehalt liegt unter 0,2%, die Startkohle kann also unmittelbar im Ansaugrohr abgebrannt werden. Für die Versuche war die Startkohle in Tabletten von je 20 g gepreßt worden, wobei die Beimischungen so gewählt sind, daß eine Tablette in etwa 10 — 15 Min. in ruhiger Luft abbrennt, während im Saugrohr des Motors je nach dem Sog die Brenndauer bis auf 3 — 5 Min. herunterging. Die Entzündung erfolgt mit einem Streichholz oder nach Aufbringen eines Zündkopfes an der Reibfläche einer Streichholzschachtel. Je stärker nun der Sog des Motors ist, desto rascher gelangt die Startkohle in Weißglut und gibt die entwickelte Wärme an die Ansaugluft ab. Der Heizwert der Startkohle beträgt 3300 kcal/kg, bei einem Tablettengewicht von 20 g also 66 kcal je Tablette.

Die Versuche wurden an einem Heereseinheitsdieselmotor im Kälteraum des Technischen Prüfstandes durchgeführt, dessen Einrichtung es gestattet, Versuche bis zu einer Raumtemperatur von — 30° C durchzuführen, wobei die Kühlflüssigkeit des Motors in einem besonderen Kühler, der mit dem Kältemittel (Ammoniak) in Verbindung steht, zusätzlich gekühlt wird. Der verwendete Motortyp ist ein Sechszylinder-Fahrzeugmotor mit 6,2 Liter Hubvolumen und 80 PS Leistung.

Es wurde zunächst festgestellt, daß für eine Außentemperatur von — 20° C die zum sicheren Start notwendige Menge 80 g Startkohle, bei tieferen Temperaturen bis —30° C 100—120 g beträgt (entspr. 4—6 Tabletten). Dabei wurde der Motor durch den elektrischen Anlasser mit 80 — 130 U/min durchgedreht. Im Vergleich mit der

*) Johannis, ATZ. 1938, S. 34.
**) Cailsen, ATZ. 1938, S. 352.

serienmäßigen elektrischen Flanschheizung zeigte sich, daß die Lufttemperatur im Saugrohr innerhalb 30 Sek. auf etwa das doppelte der elektrischen Heizung ansteigt, was sich besonders auf die Verkürzung der Startzeit auswirkt, wobei jedoch auch bei längerer Startzeit die Lufttemperatur bei Verwendung von Startkohlen gegenüber elektrischer Heizung wesentlich (20 — 30° C) höher liegt. Über die erreichten Anlaßzeiten im Vergleich zur elektrischen Heizung gibt folgende Zahlentafel eine Übersicht.

Vergleich der Anlaßzeiten
für Aufheizung der Verbrennungsluft mit Startkohlen und elektrischer Heizung

| Außentemperatur °C | Startkohle | | | Elektrische Heizung 720 W | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Anlaßzeit s | Menge g | Erzeugte Wärme in kcal | reine Anlaßzeit | Vorglühdauer s | Erzeugte Wärme in kcal während des Starts |
| — 5 bis —10 | 25— 70 | 80 | 260 | 140—220 | 20 s | 28 — 41 |
| —10 bis —15 | 25—100 | 80 | 260 | 220—340 | 20 s | 41 — 62 |
| —15 bis —20 | 30—130 | 80 | 260 | 340—400 | 300 s | 110 —130 |
| —20 bis —25 | 40—200 | 80—100 | 260—330 | kein Anlauf | — | — |
| —25 bis —30 | 40—300 | 100—120 | 330—390 | kein Anlauf | — | — |

Man sieht, daß die Anlaßzeiten bei elektrischer Heizung auch bei wenigen Kältegraden die doppelten bis dreifachen Werte wie bei Startkohle betragen. Bei tieferen Temperaturen (—15 bis —20° C) betragen sie sogar das Vierfache. Die erzeugten Wärmemengen sind bei der Startkohle aus dem Heizwert, bei der elektrischen Heizung aus der angelegten Spannung (12 V), der aufgenommenen Strommenge (60 A) und der Anlaßzeit berechnet. Man sieht, daß auch bei der langen Vorglühzeit von 5 min bei elektrischer Heizung nur etwa die Hälfte der Wärme gegenüber der Aufheizung mit der Startkohle frei wird (110 — 130 kcal, gegenüber 260 kcal bei Startkohle), womit sich die langen Anlaßzeiten, sowie die Unmöglichkeit bei tieferen Temperaturen die Luft genügend zu erwärmen, erklärt.

Auf Bild 1 ist die Abhängigkeit der Startzeit von der Raumtemperatur aufgetragen. Bei den erheblichen Streuungen, die bei den Anlaßversuchen auftreten, kann nur ein Gebiet angegeben werden, in welches die

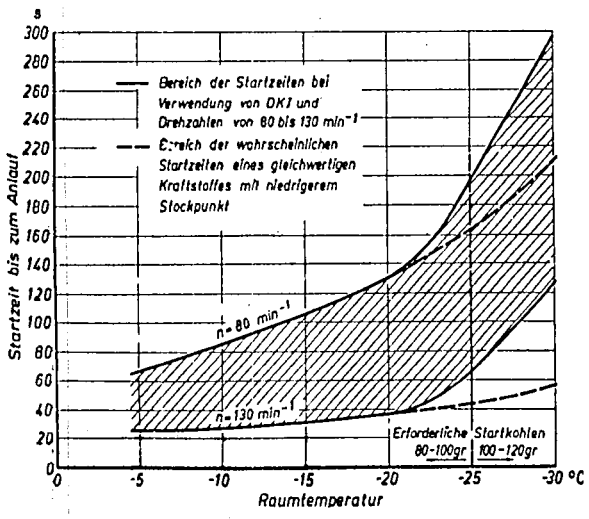



Bild 1. Startzeiten in Abhängigkeit von der Raumtemperatur [128]

Werte für die Anlaßzeiten zu liegen kommen. Die obere Grenze ist durch die bei den Versuchen als niedrigste erreichte Anlaßdrehzahl von 80 U/min., die untere Grenze durch die höchste Anlaßdrehzahl von 130 U/min. gegeben. Bei — 20° C tritt ein scharfer Knick ein, der dadurch hervorgerufen wird, daß hier Unregelmäßigkeiten in der Kraftstofförderung durch Auskristallisierung des verwendeten Gasöls eintreten. Bei Verwendung eines Kraftstoffes mit niedrigerem Stockpunkt dürfte die Kurve etwa nach der gestrichelten Linie verlaufen.

Während des kalten Winters 1941/42 wurden an mehreren Dieselfahrzeugen, die im Freien standen, erfolgreiche Versuche durchgeführt. Bei diesen waren die Motoren z. T. mit Glühkerzen ausgerüstet. Es gelang nun, hier den Motor auch bei abgeschalteten Glühkerzen in Gang zu bringen.

Die glühende Startkohle wurde bei den Versuchen im Kälteraum in einem Rohrstück mit Siebboden verbrannt, welches auf das Ansaugrohr des Motors aufgesetzt wurde. Es genügt jedoch die Startkohle in einem grobmaschigen Siebkorb in das Ansaugrohr von Hand hineinzuhalten, wobei das Sieb verhindert, daß unverbrannte Teile in den Zylinder gesogen werden.

Der in der Startkohle enthaltene Anteil der Sauerstoffträger kann aus Sicherheitsgründen nicht so hoch gewählt werden, daß der zur Verbrennung nötige Sauerstoff in der Tablette enthalten ist. Messungen ergaben, daß der Sauerstoffgehalt der Luft kurz nach dem Anzünden auf 17% sank, während er, nachdem die Tabletten durchgeglüht waren, 19% betrug. Dem Sauerstoffmangel der Luft begegnet man beim Start wirksam dadurch, daß man nach einigen Umdrehungen des Motors, wobei Ansaugrohr und Zylinder aufgeheizt werden, dafür sorgt, daß Frischluft zutritt. Nach erfolgter Zündung ist es zweckmäßig, dem Motor wieder die durch die glühende Startkohle vorgewärmte Luft zuzuführen, da er dadurch schneller warm wird.

Die Versuche, die auch vom Heereswaffenamt und von verschiedenen Autofirmen durchgeführt wurden, haben ergeben, daß die Startkohle ein brauchbares Anlaßhilfsmittel für Dieselmotoren ist.

### 2. Ansaugluftheizung durch flüssige Brennstoffe

Die Verwendung fester Brennstoffe erfordert, wie oben beschrieben, keine oder nur geringfügige Änderungen am Motor, bedingt jedoch das Mitführen bzw. den Nachschub einer mehr oder weniger großen Menge des Brennstoffes. Die Anwendung flüssiger Heizstoffe bietet den Vorteil, daß der gleiche Kraftstoff wie zum Betrieb des Motors benutzt werden kann, jedoch sind dazu besondere Vorrichtungen notwendig.

Es wurde nun eine Vorrichtung entwickelt, die zum Aufheizen der Ansaugluft vor dem Ansaugrohr den Kraftstoff des Motors verwendet (siehe Bild 2). Die Wirkungsweise ist folgende: Die vom Motor angesaugte Luft tritt durch ein rückschlagsicheres Sieb in eine zylindrische Kammer ein, in welche durch eine Düse Kraftstoff eingespritzt wird. Die Kraftstoffleitung zur Düse wird von der Hauptkraftstoffleitung zwischen Förderpumpe und Ein-

[redacted] die Anlaßzeiten zu liegen kommen. Die obere [redacted] bei den Versuchen als niedrigste [redacted] von 80 U/min, die untere Grenze [redacted] rehzahl von 130 U/min. gegeben. [redacted] rter Knick ein, der dadurch ver- [redacted] hier Unregelmäßigkeiten in der [redacted] rch Auskristallisierung des ver- [redacted] eintreten. Bei Verwendung eines Kraft- [redacted] mit niedrigerem Stockpunkt dürfte die Kurve etwa [redacted] der gestrichelten Linie verlaufen.

Während des kalten Winters 1941/42 wurden an meh- [redacted] Dieselfahrzeugen, die im Freien standen, erfolg- [redacted] Versuche durchgeführt. Bei diesen waren die [redacted] mit Glühkerzen ausgerüstet. Es gelang, [redacted] den Motor auch bei abgeschalteten Glühkerzen in [redacted] zu bringen.

[redacted] ohle wurde bei den Versuchen im [redacted] stück mit Siebboden verbrannt, [redacted] ur des Motors aufgesetzt wurde. [redacted] tkohle in einem grobmaschigen [redacted] ohr von Hand hineinzuhalten, [redacted] t, daß unverbrannte Teile in den [redacted] fallen.

Der in der Startkohle enthaltene Anteil der Sauer- [redacted] träger kann aus Sicherheitsgründen nicht so hoch [redacted] gewählt werden, daß der zur Verbrennung nötige Sauer- [redacted] in der Tablette enthalten ist. Messungen ergaben, [redacted] der Sauerstoffgehalt der Luft kurz nach dem An- [redacted] auf 17% sank, während er, nachdem die Tabletten [redacted] verbrannt waren, 19% betrug. Dem Sauerstoffmangel [redacted] begegnet man beim Start wirksam dadurch, daß [redacted] nach einigen Umdrehungen des Motors, wobei An- [redacted] vorgeheizt werden, dafür sorgt, daß [redacted] folgter Zündung ist es zweck- [redacted] die durch die glühende Start- [redacted] zuführen, da er dadurch schnei-

[redacted] auch vom Heereswaffenamt und [redacted] verschiedenen Autofirmen durchgeführt wurden, [redacted] ergeben, daß die Startkohle ein brauchbares Anlaß- [redacted] mittel für Dieselmotoren ist.

## Ansaugluftheizung durch flüssige Brenn- [redacted] stoffe

Die Verwendung fester Brennstoffe erfordert, wie [redacted] beschrieben, keine oder nur geringfügige Änderun- [redacted] doch das Mitführen bzw. den [redacted] einer weniger großen Menge des [redacted] flüssiger Heizstoffe bietet [redacted] Kraftstoff wie zum Betrieb [redacted] kann, jedoch sind dazu be- [redacted] wendig.

[redacted] wurde nun eine Vorrichtung entwickelt, die zum [redacted] von der Ansaugluft vor dem Ansaugrohr den Kraft- [redacted] des Motors verwendet (siehe Bild 2). Die Wirkungs- [redacted] ist folgende: Die vom Motor angesaugte Luft [redacted] durch ein rückschlagsicheres Sieb in eine zylindrische [redacted] ein, in welche durch eine Düse Kraftstoff einge- [redacted] wird. Die Kraftstoffleitung zur Düse wird von der [redacted] Kraftstoffleitung zwischen Förderpumpe und Ein-



spritzpumpe abgezweigt. Das Kraftstoff-Luftgemisch wird nun in der Kammer durch einen Hochspannungsfunken (Summerkerze) entzündet, wobei durch exzentrische Anordnung des Lufteintritts in die Kammer eine [redacted] Kreiselbewegung der Luft erzielt wird und unverbrannte Kraftstoffteilchen ausgeschleudert werden. Die heißen Verbrennungsgase, gelangen mit Frischluft verwirbelt in das Ansaugrohr des Motors, wobei, wie Messungen ergaben, in kurzer Zeit die Temperatur im Ansaugrohr über 160° C steigt. Da das Luft-Gemisch noch unverbrannten Kraftstoff enthält, wird bei der Verdichtung im Zylinder die Zündung wesentlich erleichtert.

Beim Anlassen ist nur der Kraftstoffhahn zur Düse zu öffnen und der Hochspannungsstrom einzuschalten. Wird der Motor vom Anlasser gedreht, so wird von der Spritzpumpe aus die Düse mit Kraftstoff versorgt, welcher sich in der Kammer entzündet.

Wie die Versuche ergaben, wird auch hier die Anlaßzeit wesentlich verkürzt. Es gelang bei —22° C den Motor innerhalb 2—3 Minuten in Gang zu bringen, während dies mit der elektrischen Heizung nicht möglich war.

Beim Vergleich beider Anlaßhilfen, nämlich der Brennkammer für flüssigen Kraftstoff mit der festen Startkohle hat erstere den Vorteil, daß hier der Motorkraftstoff verwendet wird und durch den festen Einbau eine bequeme und sichere Handhabung vom Führersitz aus möglich ist. Nachteilig ist jedoch der zusätzliche Einbau der Brennkammer, einer besonderen Düse, einer Zündspule, einer Zündkerze sowie elektrischer und Kraftstoffleitungen zum Führerhaus. Bezüglich rascher Beschaffung und Herstellung wird der Vorzug der Startkohle zu geben sein, welche besonders bei Anwendungen in vorhandenen Fahrzeugen weniger Aufwand erfordert.

Wie im Vorgehenden beschriebenen Anlaßmittel, die das Erleichtern der Zündung im Brennraum bezwecken, müssen versagen, wenn die Batterie infolge ihrer verminderten Kapazität nach einigen Umdrehungen erschöpft ist, oder infolge Stockens des Schmieröls überhaupt nicht mehr imstande ist, den Motor durchzudrehen. Zur Verminderung des Anlaßdrehmomentes und zur Erleichterung des Losbrechens des Schmierfilms an den Lagerstellen

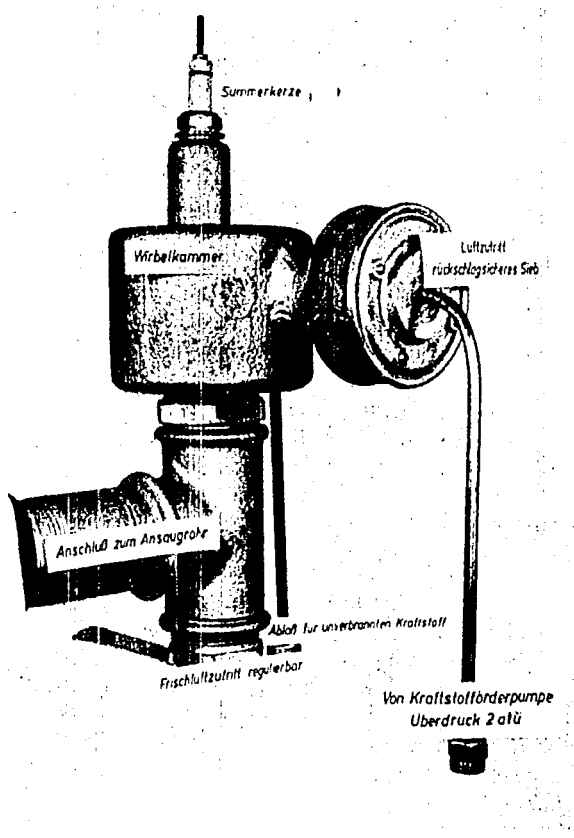



Bild 2. Brennkammer für flüssigen Kraftstoff zur Vorheizung der Ansaugluft

wird, wie oben schon beschrieben, das Öl mit Benzin verdünnt. Es ist aber auch notwendig, daß die Batterie vor dem Abkühlen geschützt wird, da die Kapazität hierdurch sehr stark vermindert wird. Der Technische Prüfstand befaßt sich deshalb auch mit Fragen der Beheizung und Wärmeisolierung der Batterien und auch für andere Zwecke werden Versuche mit Brennern für verschiedenartige Kraftstoffe sowie mit festen Brennstoffen in Zusammenarbeit mit dem Waffenamt und der Fahrzeugindustrie durchgeführt.

# Der Hesselman-Motor und seine Kraftstoffe

Von Dipl.-Ing. W. WITSCHAKOWSKI

## Der Hesselman-Motor im Vergleich zum Otto- und Dieselmotor

Das wichtigste Unterscheidungsmerkmal der mit flüssigen Kraftstoffen betriebenen Verbrennungsmotoren ist die Art der Zündung. Die Dieselmotoren, bei denen der Kraftstoff in die hochverdichtete Verbrennungsluft kurz vor dem oberen Totpunkt eingespritzt wird, arbeiten mit Selbstzündung, die Otto-Motoren dagegen, bei denen die Zündung durch den elektrischen Funken der Zündkerze erfolgt, mit Fremdzündung.

Der Hesselman-Motor als Vertreter der mit mittlerer Verdichtung, Kraftstoffeinspritzung und Fremdzündung arbeitenden Motoren ist nach der Zündungsart zu den Otto-Motoren zu zählen, obwohl er, wie der Dieselmotor, nur die Verbrennungsluft verdichtet und der Kraftstoff kurz vor dem oberen Totpunkt eingespritzt wird. Die Verdichtung ist also erheblich geringer als beim Dieselmotor, sodaß Fremdzündung wie beim Otto-Motor notwendig ist.

Die Verwendungsmöglichkeit*) der flüssigen Kraftstoffe in den drei Motorenarten wird von dem Siedeverhalten, der Selbstzündungstemperatur und der Klopf-

*) Witschakowski „Über die Verwendungsmöglichkeit des Hesselman-Motors" ATZ, Heft 7, 1941.

festigkeit der Kraftstoffe bestimmt. Der mit Vergaser ausgerüstete Otto-Motor erfaßt die Kraftstoffe mit einem Siedebereich von 40 bis 200° C. Höher siedende Kraftstoffe führen zu Kraftstoffdurchschlag und Schmierstoffverdünnung. Schwer siedende Kraftstoffe kommen danach nur für den Diesel-Motor in Frage. Bei dem mit Verdichtungshubeinspritzung arbeitenden Hesselman-Motor wird die Gefahr der Schmierstoffverdünnung erheblich [redacted] Zündung schon 20 Kurbelgrad n[redacted]ch [redacted]ritzung erfolgt. Der Hesselma[redacted]ng an den Siedeverlauf der K[redacted]er Otto-Motor. Für den H[redacted]nach leicht und schwer si[redacted]ng finden.

[redacted] Rücksicht auf eine sichere Einle[redacted]e Selbstzündtemperatur der Kraftste[redacted] 150° unter der Verdichtungstemperatur des [redacted]tors liegen. Damit ist für die Dieselkraftstoffe hinsichtlich der Höhe der Selbstzündtemperatur eine Grenze gesetzt.

Die Praxis hat ergeben, daß die Cetanzahl der Dieselkraftstoffe, die bekanntlich ein Maß für die Zündwilligkeit ist, den Wert 40 nicht unterschreiten soll. Schwersiedende aromatische Kraftstoffe, wie sie bei der Hydrierung oder Schwelung anfallen, scheiden danach für den Dieselmotor aus, da sie nur eine Cetanzahl um etwa 0 haben. Andererseits sind wenig zündwillige Kraftstoffe wieder sehr klopffest, was sich aus der Gegensätzlichkeit von Zündwilligkeit und Klopffestigkeit ergibt. Solche schwersiedenden Kraftstoffe kommen demnach für den Hesselman-Motor, der klopffeste Kraftstoffe erfordert und dabei weniger vom Siedeverhalten abhängig ist, in Frage. Die Kraftstoffbasis für den Hesselman-Motor ist danach eine größere als die des Diesel- oder Otto-Motors (Bild 1). Beispielsweise könnte

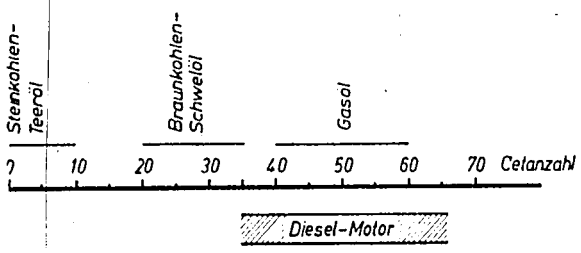



Bild 1. Mö[redacted]möglichkeiten der Kraftstoffe [redacted]ellläufermotoren

ein mit Benzin betriebener Hesselman-Motor in kurzer Zeit und ohne große Schwierigkeiten auch auf Steinkohlenteeröl oder einen anderen Schwerkraftstoff umgestellt werden.

Die geringste Wartung mit der größten Betriebssicherheit verbindet heute der Vergasermotor, denn Vergaser und elektrische Zündung geben heute kaum noch zu Störungen Anlaß. Nachteile des Vergasers sind jedoch einmal die unzureichende Gemischbildung im Leerlauf und bei Teillast, zum anderen die mangelhafte Gemischverteilung auf die einzelnen Zylinder bei Mehrzylindermotoren.

Beim Dieselmotor wird der harte Gang und die Nei[redacted]gung zum Klopfen bei Teilbelastung, insbe[redacted] Leerlauf, als nachteilig empfunden. Auch [redacted] Geruchbelästigung des Dieselmotors is[redacted] der sich nie gänzlich vermeiden läßt[redacted] Motor vermeidet die Nachteile des V[redacted] er mit Kraftstoffeinspritzung arbeitet[redacted] ruchbelästigung kann beim Hesselma[redacted] auch auftreten, wenn die Kraftstoffein[redacted] elektrische Zündung mangelhaft ist.

## Hesselman-Motoren und ihre Eigenschaften

Die den Hesselman-Motor*) kennzeichnenden wichtigsten Bauteile sind schon mehrfach behandelt worden:

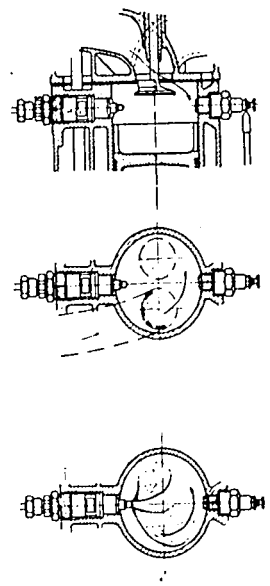


Bild 2. Drehbewegung der Luft im Hesselman-Motor

1. Der tassenförmige Hohlkolben mit besonders hoch gezogenem Kolbenrand, um den Kraftstoffdurch[redacted] zu vermeiden (Bild 2).

2. Die besondere Anordnung und Formgebu[redacted] und Auslaßkanäle im Zylinderkopf mit d[redacted] kreisenden Luftbewegung im Verbrennun[redacted]

3. Der mit der Kraftstoffpumpe verbundene[redacted] für die Regelung des Kraftstoffluftgemisches[redacted] last (Bild 3).

*) Wilke „Untersuchungen am Hesselman-Motor", ATZ Heft 2, 1938.

tigkeit der Kraftstoffe bestimmt. Der mit Vergaser ausgerüstete Otto-Motor erfaßt die Kraftstoffe mit einem Siedebereich von 40 bis 200° C. Höher siedende Kraftstoffe führen zu Kraftstoffdurchschlag und Schmierstoffverdünnung. Schwer siedende Kraftstoffe kommen daher nur für den Diesel-Motor in Frage. Bei dem mit Verdichtungshubeinspritzung arbeitenden Hesselman-Motor wird die Gefahr der Schmierstoffverdünnung erheblich verringert, da die Zündung schon 20 Kurbelgrad nach Beendigung der Einspritzung erfolgt. Der Hesselman-Motor ist also nicht so eng an den Siedeverlauf der Kraftstoffe gebunden wie der Otto-Motor. Für den Hesselman-Motor können danach leicht und schwer siedende Kraftstoffe Verwendung finden.

Beim Dieselmotor soll mit Rücksicht auf eine sichere Einleitung der Zündung die Selbstzündtemperatur der Kraftstoffe etwa 100 bis 150° unter der Verdichtungstemperatur des Motors liegen. Damit ist für die Dieselkraftstoffe hinsichtlich der Höhe der Selbstzündtemperatur eine Grenze gesetzt.

Die Praxis hat ergeben, daß die Cetanzahl der Dieselkraftstoffe, die bekanntlich ein Maß für die Zündwilligkeit ist, den Wert 40 nicht unterschreiten soll. Schwersiedende aromatische Kraftstoffe, wie sie bei der Hydrierung oder Schwelung anfallen, scheiden daher für den Dieselmotor aus, da sie nur eine Cetanzahl von etwa 0 haben. Andererseits sind wenig zündwillige Kraftstoffe wieder sehr klopffest, was sich aus der Gegensätzlichkeit von Zündwilligkeit und Klopffestigkeit ergibt. Solche schwersiedenden Kraftstoffe kommen demnach für den Hesselman-Motor, der klopffeste Kraftstoffe erfordert und dabei weniger vom Siedeverhalten abhängig ist, in Frage. Die Kraftstoffbasis für den Hesselman-Motor ist danach eine größere als die des Diesel- oder Otto-Motors (Bild 1). Beispielsweise könnte

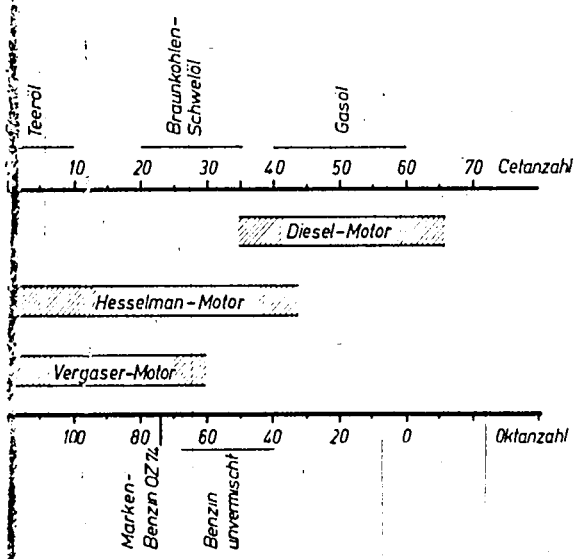



Bild 1. Motorische Verwendungsmöglichkeiten der Kraftstoffe für Schnelläufermotoren

ein mit Benzin betriebener Hesselman-Motor in kurzer Zeit und ohne große Schwierigkeiten auch auf Steinkohlenteeröl oder einen anderen Schwerkraftstoff umgestellt werden.

Die geringste Wartung mit der größten Betriebssicherheit verbindet heute der Vergasermotor, denn Vergaser und elektrische Zündung geben heute kaum noch zu Störungen Anlaß. Nachteile des Vergasers sind jedoch einmal die unzureichende Gemischbildung im Leerlauf und bei Teillast, zum anderen die mangelhafte Gemischverteilung auf die einzelnen Zylinder bei Mehrzylindermotoren.

Beim Dieselmotor wird der harte Gang und die Neigung zum Klopfen bei Teilbelastung, insbesondere im Leerlauf, als nachteilig empfunden. Auch die Rauch- und Geruchbelästigung des Dieselmotors ist ein Übelstand, der sich nie gänzlich vermeiden läßt. Der Hesselman-Motor vermeidet die Nachteile des Vergasermotors, da er mit Kraftstoffeinspritzung arbeitet. Rauch- und Geruchbelästigung kann beim Hesselman-Motor allerdings auch auftreten, wenn die Kraftstoffeinführung oder die elektrische Zündung mangelhaft ist.

## Hesselman-Motoren und ihre Eigenschaften

Die den Hesselman-Motor*) kennzeichnenden wichtigsten Bauteile sind schon mehrfach behandelt worden:

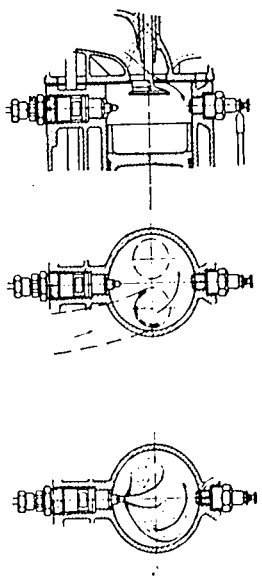


Bild 2. Drehbewegung der Luft im Hesselman-Motor

1. Der tassenförmige Hohlkolben mit besonders hochgezogenem Kolbenrand, um den Kraftstoffdurchschlag zu vermeiden (Bild 2).

2. Die besondere Anordnung und Formgebung der Ein- und Auslaßkanäle im Zylinderkopf mit dem Ziel einer kreisenden Luftbewegung im Verbrennungsraum.

3. Der mit der Kraftstoffpumpe verbundene Luftregler für die Regelung des Kraftstoffluftgemisches bei Teillast (Bild 3).

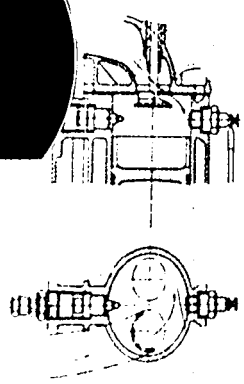
*) Wilke „Untersuchungen am Hesselman-Motor", ATZ Heft 2, 1938.

Die geringste Wartung mit der größten Betriebs-
sicherheit verbindet heute der Vergasermotor, denn Ver-
gaser und elektrische Zündung geben heute kaum noch
zu Störungen Anlaß. Nachteile des Vergasers sind je-
doch einmal die unzureichende Gemischbildung im Leer-
lauf und bei Teillast, zum anderen die mangelhafte Ge-
mischverteilung auf die einzelnen Zylinder bei Mehr-
zylindermotoren.

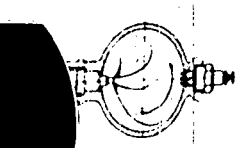
Beim Dieselmotor wird der harte Gang und die Ne-
[illegible] bei Teilbelastung, insbesondere im
[illegible]lig empfunden. Auch die Rauch- und
[illegible]les Dieselmotors ist ein Übelstand,
[illegible]h vermeiden läßt. Der Hesselman-
[illegible]e Nachteile des Vergasermotors, da
[illegible]nspritzung arbeitet. Rauch- und Ge-
[illegible]astung kann beim Hesselman-Motor allerdings
[illegible] auftreten, wenn die Kraftstoffeinführung oder die
elektrische Zündung mangelhaft ist.

## Hesselman-Motoren und ihre Eigenschaften

Die den Hesselman-Motor*) kennzeichnenden wich-
[illegible]sten Bauteile sind schon mehrfach behandelt worden:







[illegible]ung der Luft im Hesselman-Motor

[illegible]er tassenförmige Hohlkolben mit besonders hoch-
[illegible]ezogenem Kolbenrand, um den Kraftstoffdurchschlag
[illegible]u vermeiden (Bild 2).

[illegible]ie besondere Anordnung und Formgebung der Ein-
[illegible]nd Auslaßkanäle im Zylinderkopf mit dem Ziel einer
[illegible]ersenden Luftbewegung im Verbrennungsraum.

[illegible]toffpumpe verbundene Luftregler
[illegible]Kraftstoffluftgemisches bei Teil-

[illegible] Hesselman-Motor", ATZ Heft 2, 1938.



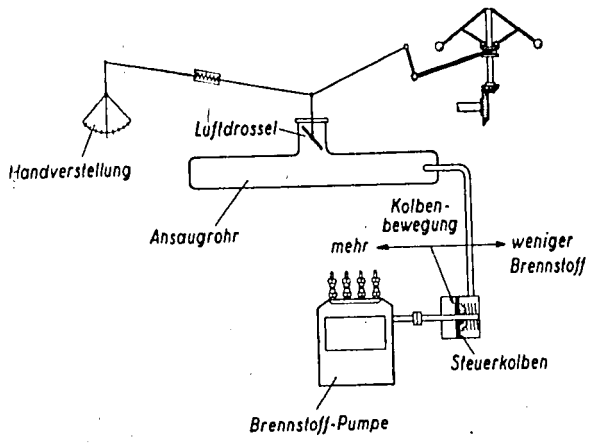



Bild 3. Schema des Hesselman-Luftreglers

Motoren dieser Bauart werden außer in dem Ursprungsland Schweden vornehmlich in Amerika gebaut. In Amerika entstanden der Waukesha-Motor von der Waukesha-Motor-Company und der Allis-Chalmers-Motor von der Allis-Chalmers Manufacturing Company. In dem ersten Fall handelt es sich um einen 6-Zylindermotor mit einem Gesamthubraum von 47,5 Ltr. und einer Leistung von etwa 360 PS bei n = 1200 U/min, in dem zweiten Fall um einen Fahrzeugmotor von 13,8 Ltr. Hubraum. Aufschlußreich sind die Vorteile, die man diesen Motoren zuschreibt:

1. Unempfindlichkeit gegen Kraftstoffwechsel.
2. Verbrennungsdrücke nicht höher wie beim Vergasermotor,
3. Verwendung der Bauteile und Werkstoffe vom Vergasermotor,
4. Sicheres Anspringen des kalten Motors ohne verwickelte Anlaßvorrichtungen.

Da die Wärme- und Druckbeanspruchung beim Hesselman-Motor nicht höher ist als bei einem gleich starken Vergasermotor, so war es möglich, mit den Bauteilen und Werkstoffen des Vergasermotors auszukommen.

Die Druckverhältnisse beim Verbrennungsablauf des Hesselman-Motors im Vergleich zum Fahrzeug-Dieselmotor zeigt sehr anschaulich das Bild 4. Danach beträgt

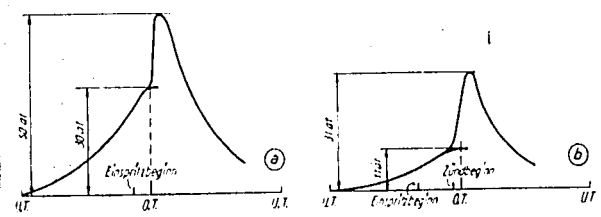



Bild 4. Verbrennungsverlauf bei n = 1000
a Fahrzeugdieselmotor b Hesselman-Motor

beim Hesselman-Motor für einen Verdichtungsdruck von 11 at der Verbrennungshöchstdruck 31 at, beim Fahrzeugdieselmotor sind die entsprechenden Werte 30 und

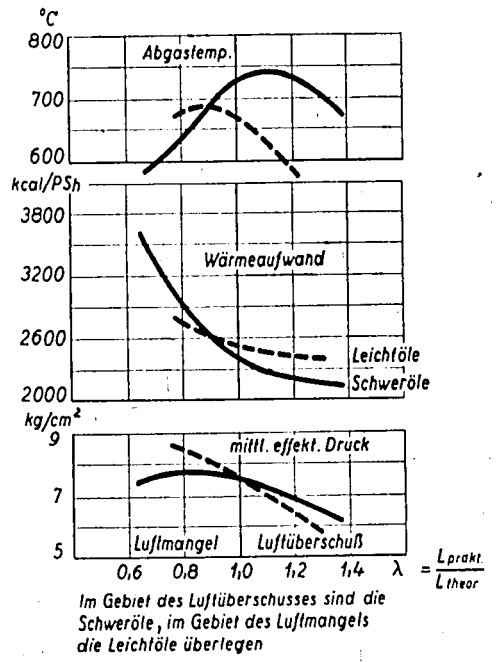



Bild 5. Hesselman-Motor (Gegenüberstellung von Leicht- und Schwerölen)

50 at. Aufschlußreich für die unterschiedliche Druckbeanspruchung beider Motorarten ist auch der Druckanstieg dp/dφ in at/sec bzw. dp/dφ in at/°Kw. Beim Dieselmotor rechnet man bei nichtklopfendem Betrieb mit einem dp/dφ-Wert von 12 000 at/sec, bei einer Drehzahl von 1 000/min einem dp/dφ Wert von 2 at/°Kw entsprechend. Die mit Piezo-Quarzindikatoren beim Hesselman-Motor gemessenen Werte betragen dagegen nur 8000 at/sec bzw. 1,3 at/°Kw.

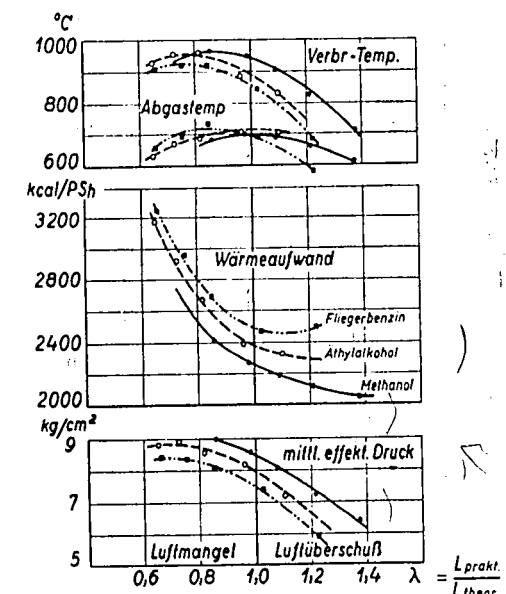



Bild 6. Hesselman-Motor (Versuche mit Alkoholen)

ntersuchungen am Hesselman-Motor

Der Technische Prüfstand, der sich nicht nur mit raftstoff- und Schmierstoffragen, sondern auch mit otorischen Verfahren beschäftigt, hat ausführliche Untsuchungen zuerst an einem von der Hesselman-Motor-orporation in Stockholm zur Verfügung gestellten Einlindermotor, später auch an einem 4-Zylinder-esselman-Somua-Fahrzeugmotor durchgeführt. Über die nzylinder-Versuche wurde von Herrn Prof. Wilke anläßlich der Tagung „Kraftverkehr und Kraftmaschinen" r Brennkrafttechnischen Gesellschaft und der Gesellhaft für Mineralölforschung im Jahre 1937 in einem ortrag „Untersuchungen am Hesselman-Motor" berich-. Neben allgemein interessierenden Fragen, wie Leiung, Kraftstoffverbrauch und Einfluß der Änderung des nspritzpunktes oder des Zündzeitpunktes oder der Einritzdauer, sollte vor allem die Kraftstoffunempfindlichit des Hesselman-Motors und sein Klopfverhalten geprüft werden. Eine Gegenüberstellung der Leistung, des Wärmeverbrauchs und der Abgastemperatur bei Betrieb des Hesselman-Motors mit Leicht- und Schwerölen zeigt das Bild 5. Danach weisen die Leichtöle im Luftüberschußgebiet einen höheren Kraftstoffverbrauch und im Kraftstoffüberschußgebiet eine höhere Leistung auf als die Schweröle. Sehr gute Ergebnisse wurden auch mit Alkoholen erzielt, wie aus Bild 6 hervorgeht. Mit Methanol wurde beispielsweise ein mittlerer Nutzdruck von 9 at erreicht, während der günstigste Verbrauch bei 2050 kcal/PSeh lag. Weitere Untersuchungen am Einzylindermotor über das Klopfverhalten ergaben, daß der Hesselman-Motor mit Kraftstoffen geringerer Klopffestigkeit auskommt als der Vergasermotor. Der Einzylindermotor erforderte beispielsweise bei einer Verdichtung von 1:7,5 für klopffreien Vergaserbetrieb einen Kraftstoff von einer Oktanzahl um 75. Für Einspritzbetrieb wurde dagegen eine Oktanzahl von etwa 60 ermittelt.

## Versuche mit Fahrzeuggeneratoren

Von Dipl.-Ing. L. KÖHLER

er Fahrzeuggenerator für fossile Brennstoffe hat st jetzt im Kriege durch die Verknappung an flüssigen raftstoffen seine Bedeutung für die Kraftfahrt erhalten. er Technische Prüfstand sieht hier seine Aufgabe in r Prüfung verschiedener Generator-Brennstoffe, sowie der Verbesserung des Generatorbetriebes. Die Verche werden an verschiedenen Gaserzeugern auf dem üfstand und im Fahrbetrieb durchgeführt.

An Brennstoffen wurden bisher neben aschearmem nthrazit Braunkohlenschwelkokse aus rheinischer, tteldeutscher und sudetenländischer Braunkohle, sowie einkohlenschwelkokse aus dem oberschlesischen, uhr- und Saarbergbau untersucht. In der nachfolgenden afel 1 sind von obigen, bisher noch fast durchweg verchsmäßig hergestellten Brennstoffen einige analytische ntersuchungsdaten wiedergegeben.

Zweckmäßig ist für den Gaserzeuger ein aschearmer, hwefelarmer, reaktionsfähiger Brennstoff von 5 bis mm Korngröße, der auch im Feuer gute Festigkeit bezt. Wie vorstehende Tafel zeigt, hat der aschearme Anrazit nur etwa 1/3 soviel Asche wie die meisten Schwelkse. Mit Anthrazit verschlackt der Generatorherd am enigsten und muß nicht so häufig als mit Schwelkoks sgeräumt werden. Für den aschereichen Brennstoff über % Asche sind Generatoren mit einem mechanischen chlackenaustrag, z. B. mittels Rüttelrost, am zweckäßigsten. Der Schwefelgehalt beträgt mit einigen Ausahmen, z. B. beim Mitteldeutschen Braunkohlenschwelks mit 4,7%, meist nur 0,4 bis 0,85%, der jedoch trotzm durch Korrosionen in den Gasleitungen und im Mor sehr stört und besondere Filter erforderlich macht. Wichtig ist auch eine hohe Reaktionsfähigkeit des Brennstoffes, da hiervon das Anzünden des Generators und ine Lebendigkeit bei Belastungsschwankungen wesentch abhängen. Die beste Reaktionsfähigkeit haben im llgemeinen die Braunkohlenschwelkokse, die deshalb, wenn ihr Aschegehalt nicht so hoch wäre, für den Fahrzeuggenerator besonders geeignet sein müßten. Bei den Steinkohlenschwelkoksen ist vorteilhaft zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit den Gehalt an Flüchtigen zwischen 8 bis 10% und die Korngröße des Brennstoffes zwischen 5 bis 15 mm zu wählen, da ein weniger ausgegaster Brennstoff und ein kleines Korn sich am leichtesten vergasen lassen. Das Schüttgewicht und der Heizwert sind für die einzelnen Brennstoffe recht verschieden und es ergeben sich hieraus beträchtliche Unterschiede in den Reichweiten mit einer Generatorfüllung. Anthrazit hat den größten Literheizwert und ist daher am ausgiebigsten. Mit einer Füllung Schwelkoks ist die Reichweite nur etwa 1/2 so groß wie mit Anthrazit. Holz ist am ungünstigsten. Hier beträgt die Reichweite nur etwa 1/5 derjenigen von Anthrazit.

Neben diesen Brennstoffprüfungen sind weitere Versuche im Gange, um die Vorteile und Nachteile der Vergasung mit und ohne Wasserzusatz zu bestimmen. Den im allgemeinen ohne Wasserzusatz arbeitenden Querstromvergaser mit Luftdüse rühmt man wegen seiner kleinen Vergasungszone von hoher Reaktionstemperatur eine gute Anpassungsfähigkeit an rasche Belastungsschwankungen nach. Ein wesentlicher Vorteil ist neben seiner konstruktiven Einfachheit auch die einfache Gasreinigung, da der Generator ein trockenes Gas liefert. Der Aufstromvergaser hat dagegen Wasserzusatz, der dampfförmig mit der Luft unter dem Rost eingeleitet wird, und eine große Vergasungszone mit etwas geringerer Temperatur. Er reagiert auf Belastungsänderungen langsamer, ist dafür aber nicht so brennstoffempfindlich wie der wasserlose Vergaser, da die Schlacke granuliert wird und durch den Rüttelrost hindurchfällt. Die Regelung des Wasserzusatzes erfordert besondere Einrichtungen und verursacht besonders im Winter mancherlei Schwierigkeiten. Das in diesem Generator erzeugte Gas ist jedoch heizwertreicher, wie die nachstehende Tafel 2 zeigt.

Gegenüberstellung der Leistung, des
und der Abgastemperatur bei Betrieb
s Hesselman-Motors mit Leicht- und Schwerölen zeigt
Bild 5. Danach weisen die Leichtöle im Luftüber-
ngsgebiet einen höheren Kraftstoffverbrauch und im
raftstoffüberschußgebiet eine höhere Leistung auf als
Schweröle. Sehr gute Ergebnisse wurden auch mit
Kohlen erzielt, wie aus Bild 6 hervorgeht. Mit Me-
hanol wurde beispielsweise ein mittlerer Nutzdruck von
erreicht, während der günstigste Verbrauch bei
kcal/PSeh lag. Weitere Untersuchungen am Ein-
über das Klopfverhalten ergaben, daß der
mit Kraftstoffen geringerer Klopf-
als der Vergasermotor. Der Ein-
rte beispielsweise bei einer Ver-
klopffreien Vergaserbetrieb einen
Oktanzahl um 75. Für Einspritz-
gen eine Oktanzahl von etwa 60 er-

## euggeneratoren

KOHLER

Aschegehalt nicht so hoch wäre, für den Fahr-
ders geeignet sein müßten. Bei den
sen ist vorteilhaft zur Erhöhung der
Gehalt an Flüchtigen zwischen
rngröße des Brennstoffes zwischen
da ein weniger ausgegaster Brenn-
Korn sich am leichtesten vergasen
gewicht und der Heizwert sind für die
Brennstoffe recht verschieden und es ergeben
beträchtliche Unterschiede in den Reichweiten
einer Generatorfüllung. Anthrazit hat den größten
Heizwert und ist daher am ausgiebigsten. Mit einer
Schwelkoks ist die Reichweite nur etwa ⅓ so
wie mit Anthrazit. Holz ist am ungünstigsten. Hier
ist die Reichweite nur etwa ⅕ derjenigen von
Braunkohle.

Neben diesen Brennstoffprüfungen sind weitere Ver-
die Vorteile und Nachteile der Ver-
Wasserzusatz zu bestimmen. Den
Wasserzusatz arbeitenden Quer-
äse rühmt man wegen seiner klei-
n hoher Reaktionstemperatur eine
keit an rasche Belastungsschwan-
Ein wesentlicher Vorteil ist neben seiner
struktiven Einfachheit auch die einfache Gasreinigung,
der Generator ein trockenes Gas liefert. Der Aufstrom-
hat dagegen Wasserzusatz, der dampfförmig mit
Luft unter dem Rost eingeleitet wird, und eine große
sungszone mit etwas geringerer Temperatur. Er
iert auf Belastungsänderungen langsamer, ist dafür
nicht so brennstoffempfindlich wie der wasserlose
ser, da die Schlacke granuliert wird und durch den
elrost hindurchfällt. Die Regelung des Wasser-
besondere Einrichtungen und verur-
Hinter mancherlei Schwierigkeiten.
er erzeugte Gas ist jedoch heiz-
stehende Tafel 2 zeigt.



Tafel 1

Analysendaten von Anthrazit und Schwelkoksen

| Brennstoff | | Anthrazit Nuß IV | Braunk. Schwelkoks Sudeten-land | Rhein-land | Mittel-deutsch-land | Steink. Schwelkoks Ober-schlesien I | Ober-schlesien II | Saar |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Körnung | mm | 5—18 | 0—8 | 25×55 | 20—30 | 20—30 | 5—15 | 20—50 |
| Grobe Feuchtigkeit | % | 0,0 | 13,6 | 0,50 | 2,13 | 3,6 | 0,9 | 2,4 |
| Wasser | % | 0,7 | 3,0 | 4,06 | 3,9 | 3,5 | 2,9 | 1,07 |
| Asche | % | 3,17 | 10,0 | 10,2 | 27,8 | 8,2 | 6,6 | 9,9 |
| Teer | % | | 0,73 | 0,77 | 0,89 | | | Spuren |
| Flüchtige | % | 9,7 | 17,3 | 17,3 | 5,0 | 3,4 | 3,9 | 8,7 |
| Schwefel | % | 0,84 | 0,98 | 0,84 | 4,75 | 0,6 | 0,4 | 0,48 |
| Heizwert | kcal/kg | 8170 | 6680 | 6510 | 5815 | 7380 | 7550 | 7290 |
| Schüttgewicht | kg/l | 0,75 | 0,46 | 0,65 | 0,65 | 0,53 | 0,64 | 0,36 |
| Liter-Heizwert | kg/l | 6120 | 3070 | 4240 | 3780 | 3910 | 4830 | 2620 |
| Zerreibfestigkeit | | | | | | | | |
| (20 Min. getrommelt) | | | | | | | | |
| Abrieb unter 5 mm in angeliefertem Zustand | | 21% | 14% | 16% | 9,3% | 10% | 10% | 18,5% |
| Abrieb der Körnung 8—10 | | 54% | — | — | 34% | 33% | 31% | 43% |
| Abrieb der Körnung 5—8 | | 16% | — | — | 8% | 14% | 9% | 16% |
| Feuerstandsfestigkeit | | | | | | | | |
| Spratzen | | wenig | wenig | wenig | wenig | wenig | sehr stark | wenig |
| Reaktionsfähigkeit | | | | | | | | |
| bei 800° C | | 17,9 | 37,0 | 80,6 | | 21,9 | 22,7 | 22,8 |
| „ 900° C | | 36,4 | 87,4 | 95,8 | | 55,7 | 61,6 | 46,0 |
| „ 1000° C | | 71,0 | 96,7 | 99,0 | | 96,5 | 95,9 | 89,5 |
| „ 1100° C | | 95,0 | 99,0 | 99,6 | | 99,8 | 99,4 | 99,0 |

Gerade für den Fahrbetrieb ist ein Gas mit gutem Heizwert und hoher Verbrennungsgeschwindigkeit notwendig. Generatorgas enthält jedoch nur verhältnismäßig wenig brennbare Bestandteile und hat einen niederen Heizwert, so daß bei Umstellung von Benzin auf Gasbetrieb ein etwa 40%iger Leistungsverlust des Motors in Kauf genommen werden muß. Bei nasser Vergasung wird ein Gas mit über 40% brennbaren Bestandteilen erhalten, das wasserstoffreich ist und daher die günstigeren Zünd- und Verbrennungseigenschaften hat. Ohne Wasserzusatz beträgt der Anteil an brennbaren Bestandteilen nur etwas mehr als 30%, in der Hauptsache Kohlenoxyd. Bei der thermischen Spaltung des Wassers wird neben Wasserstoff auch Sauerstoff erzeugt, der sich mit dem CO zu $CO_2$ vereinigt und als solches im Gas großenteils erhalten bleibt. Bekanntlich hemmt jedoch $CO_2$ die Verbrennung, sodaß es den Anschein erweckt, als wenn hierdurch die Vorteile des Wasserzusatzes teilweise wieder vernichtet würden.

Tafel 2

Zusammensetzung und Heizwert von Generatorgas

| | | Generatorgas aus: Anthrazit in aufsteigende Vergasung | Anthrazit in Querstrom-Vergasung | Holz mit 15% Feuchtigkeit | Holz mit 30% Feuchtigkeit |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Gaszusammensetzung | | | |
| CO | Vol % | 21 | 28 | 20,5 | 13,6 |
| $H_2$ | Vol % | 17,3 | 6 | 18,9 | 17,9 |
| $CH_4$ | Vol % | 1,4 | 0,9 | 1,7 | 1,3 |
| $C_n H_m$ | Vol % | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,3 |
| $CO_2$ | Vol % | 8,9 | 2,7 | 11,4 | 15,4 |
| $N_2+O_2$ | Vol % | 51,4 | 62,4 | 47,4 | 51,5 |
| $H_u$ | kcal/Nm³ | 1200 | 1130 | 1270 | 1035 |

Besonderer Wert wird vom Technischen Prüfstand auch auf die Verbesserung des Generatorbetriebes durch eine gute Gasreinigung, sowie durch Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Brennstoffes und leichtes Anzünden des Generators gelegt. Durch das vom Technischen Prüfstand

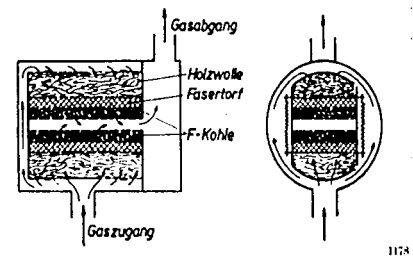



Bild 1. T. P. Gasfilter

entwickelte TP-Gasfilter werden neben Staub und Teernebel auch die schädlichen gasförmigen Schwefelverbindungen aus dem Generatorgas entfernt. Ein solches, zur Gewinnung einer großen Oberfläche doppeltwirkend ausgebildete Filter, Bild 1, besteht aus je einer Schicht Holzwolle, Fasertorf und F-Kohle. Die Holzwolle hält den groben Staub zurück, der Fasertorf die Aerosole — den feinsten Staub und die Teernebel — und die F-Kohle entfernt die gasförmigen Schwefelverbindungen aus dem Gas.

Bei den durchgeführten Messungen konnte der meist etwa 2—3 g/cbm betragende Staubgehalt des Gases auf den sehr günstigen Wert von 0,017 g/cbm verringert werden. Auch der Schwefelgehalt läßt sich schon mit sehr dünnen Filtern von wenigen cm praktisch unschädlich machen.

Zur Erhöhung der ziemlich geringen Reaktionsfähigkeit der Generatorbrennstoffe sowie zur Verbesserung des Schlackenflusses wurden Alkalien, z. B. Soda, Natronkalk, vorgeschlagen. Das schwierige Anzünden des Gaserzeugers konnte durch eine besondere Generator-Zündkohle, die beim Anfachen in Weißglut versetzt wird, wesentlich erleichtert werden. Weitere Versuche beziehen sich auf die Veränderung des Schmieröls und des Abbrandes der Zündkerzen beim Betrieb des Motors mit dem Generatorgas.

Der Technische Prüfstand findet bei diesen Arbeiten wertvolle Unterstützung durch die chemischen Forschungslaboratorien des Werkes, wie das Ammon-Labor Oppau, die Generatoren-Versuche Oppau und die Hochdruckversuche Ludwigshafen.

# Motorische Schmierölprüfung

Von Dipl.-Ing. W. LAUER

Bei der Anwendung von Schmiermitteln ist es, abgesehen von wenigen Fällen, wie bei der Verwendung in niederbelasteten Lagern, langsamlaufenden Getrieben und ähnlichen Maschinen, bis heute schwierig, etwa auf Grund der physikalisch-chemischen Eigenschaften eine Beurteilung der Eignung für den Verwendungszweck vorzunehmen. Bei den meisten Anwendungsgebieten ist deshalb vor dem Einsatz eines Schmierstoffs eine praktische Erprobung in Apparaturen bzw. noch sicherer in der betreffenden Maschine zweckmäßig. Ganz besonders aber gilt dies für die Auswahl von sehr druck- und temperaturbeständigen Schmierstoffen für Verbrennungsmaschinen.

Der technische Fortschritt der letzten Jahre, besonders aber die in Deutschland erfolgte schnelle Entwicklung von Hochleistungsflugmotoren mit ihren immer mehr gesteigerten Forderungen an den Schmierstoff zwang dazu, hergebrachte Erfahrungen über die Eignung solcher Stoffe aufzugeben.

Bei dieser raschen Entwicklung, bei der auch die synthetische Schmierstofferzeugung maßgebend beteiligt ist, kann naturgemäß die rein wissenschaftliche Seite der Forschung, d. h. das Wissen um die physikalisch-chemischen Grundlagen der Schmierstoffe nicht Schritt halten. Man ist deshalb weitgehend auf den Motorversuch als Grundlage für die Bewertung der Schmieröle und die Richtung der Weiterentwicklung angewiesen.

Für die Verwendbarkeit eines Schmierstoffs in Verbrennungsmotoren sind eine Reihe von Eigenschaften maßgebend, von denen die wichtigsten sind:

1. Schmierwirkung. Der Stoff soll bei den im Motor vorhandenen mechanischen Beanspruchungen der gleitenden Teile insbesondere am Kolben und an den Ringen druckfest sein, d. h. ein Arbeiten im Gebiet der flüssigen Reibung ermöglichen.
2. Dichtwirkung. Er soll bei den im Motor herrschenden Temperaturen noch so viskos sein, daß der Schmierfilm in der Kolbenringzone eine Abdichtung des Kolbens erreicht.
3. Temperaturfestigkeit. Der Schmierfilm soll die unter 1. und 2. geforderten Eigenschaften auch bei den höchsten beim Kolben und Zylinder auftretenden Temperaturen nicht verlieren.
4. Rückstandsneigung. Bei der thermisch-oxydativen Beanspruchung des Schmierstoffs, soll derselbe möglichst wenig feste Ausscheidungen, wie Ölkohle, Asphalte, Schlamm u. ä. ergeben, da diese Ausscheidungen zu einem Verkleben und Festbacken der Kolbenringe und der Ventile, sowie Verschmutzung des Triebwerkes und Störungen des Motorbetriebes führen.
5. Alterung des Schmierstoffs hinsichtlich unerwünschter Viskositätsänderungen. Die bei der Herstellung eines Schmierstoffs eingestellten Zähigkeitswerte sollen möglichst während längerer Betriebszeit des Motors erhalten bleiben, da eine Zunahme dieser Werte, d. h. eine Verdickung Schwierigkeiten beim Start des Motors nach Betriebspausen besonders in der Kälte ergibt.

Von diesen Punkten, die nur die hauptsächlichsten Eigenschaften kurz andeuten sollen, ist besonders die Rückstandsbildung von Bedeutung. Während in den meisten Fällen die Schmier- und Dichtwirkung der Schmierstoffe befriedigend ist, bestehen hinsichtlich Menge und Art der entstehenden Rückstände noch beträchtliche Unterschiede. Zum anderen ist der physikalisch-chemische Vorgang dieser Erscheinung hinsichtlich der Bedingungen und Einflüsse ziemlich verwickelt und eine Laborprüfung kann, wie schon erwähnt, nie die Verhältnisse und Einflüsse, wie sie im Motor vorhanden sind, wiedergeben. Aus diesen Gründen ist diejenige Prüfung, die eine sichere Bewertung des Schmierstoffs ermöglicht, der Dauerprüflauf im Motor.

Wenn nun auch einzelne Motorbaumuster die Schmierstoffe unter etwas verschiedenen Bedingungen beanspruchen, so ist es trotzdem möglich, durch Wahl der Bedingungen, entsprechend den höchsten auftretenden Beanspruchungen, im Prüfverfahren allen Anforderungen

…g der ziemlich geringen Reaktionsfähig-
…keit der Generatorbrennstoffe sowie zur Verbesserung des
…Schlackenflusses wurden Alkalien, z. B. Soda, Natron-
…Kalk, vorgeschlagen. Das schwierige Anzünden des Gas-
…erzeugers konnte durch eine besondere Generator-Zünd-
…kohle, die beim Anfachen in Weißglut versetzt wird,
…wesentlich erleichtert werden. Weitere Versuche beziehen
…sich auf die Veränderung des Schmieröls und des Ab-
…brandes der Zündkerzen beim Betrieb des Motors mit
…dem Generatorgas.

…mische Prüfstand findet bei diesen Arbeiten
…erstützung durch die chemischen For-
…rien des Werkes, wie das Ammon-Labor
…eratoren-Versuche Oppau und die Hoch-
…Ludwigshafen.

## Schmierölprüfung

…Ing. W. LAUER

3. Temperaturfestigkeit. Der Schmierfilm soll die unter 1. und 2. geforderten Eigenschaften auch bei den höchsten beim Kolben und Zylinder auftretenden Tem-
…nicht verlieren.

…sneigung. Bei der thermisch-oxydati-
…chung des Schmierstoffs, soll derselbe
…nig feste Ausscheidungen, wie Ölkohle,
…lamm u. ä. ergeben, da diese Ausscheidun-
…m Verkleben und Festbacken der Kolben-
…ge und der Ventile, sowie Verschmutzung des Trieb-
…werkes und Störungen des Motorbetriebes führen.

5. Alterung des Schmierstoffs hinsichtlich unerwünschter Viskositätsänderungen. Die bei der Herstellung eines Schmierstoffs eingestellten Zähigkeitswerte sollen möglichst während längerer Betriebszeit des Motors erhalten bleiben, da eine Zunahme dieser Werte, d. h. eine Verdickung Schwierigkeiten beim Start des Motors nach Betriebspausen besonders in der
…Kälte ergibt.

…Punkten, die nur die hauptsächlichsten
…urz andeuten sollen, ist besonders die
…ng von Bedeutung. Während in den mei-
…Schmier- und Dichtwirkung der Schmier-
…end ist, bestehen hinsichtlich Menge und
…Art der entstehenden Rückstände noch beträchtliche
…Unterschiede. Zum anderen ist der physikalisch-chemische
…Vorgang dieser Erscheinung hinsichtlich der Bedingungen
…und Einflüsse ziemlich verwickelt und eine Laborprüfung
…kann, wie schon erwähnt, nie die Verhältnisse und Ein-
…flüsse, wie sie im Motor vorhanden sind, wiedergeben.
…Aus diesen Gründen ist diejenige Prüfung, die eine sichere
…Bewertung des Schmierstoffs ermöglicht, der Dauerprü-
…lauf im Motor.

…Wenn nun auch einzelne Motorbaumuster die Schmier-
…was verschiedenen Bedingungen beanspru-
…rotzdem möglich, durch Wahl der Bedi-
…hend den höchsten auftretenden Bea-
…Prüfverfahren allen Anforderung-



Rechnung zu tragen. Aus diesen Überlegungen heraus hat sich ein luftgekühlter Flugmotor, Baumuster BMW 132 N Neunzylinder, als Prüfgerät eingeführt. Der Motor selbst ist im Hinblick auf die Herabsetzung der erforderlichen Probemengen, wie die Abbildung 1 zeigt, als Einzylinder umgebaut. Im folgenden soll eine kurze Beschreibung der Durchführung und Anlage der Schmierstofferprobung einen Überblick über dieses Teilgebiet der Schmierstoffprüfung geben.

Die Eignung eines Schmiermittels für Motoren, insbesondere Flugmotoren, setzt, wie eingangs gesagt, geringe Neigung zu Rückstandsbildung voraus, die Prüfung erfolgt deshalb auch in erster Linie auf diese Rückstandsbildung insbesondere an den Kolbenringen, wo sie am meisten Störungen verursacht. Grundsätzlich beruht das Verfahren darauf, daß bei gleichgehaltenen Betriebsbedingungen die Zeit gemessen wird, bei der ein Festsitzen der Ringe eintritt. Dieses Festsitzen hat zur Folge, daß der Ring in seiner Nut nicht mehr federnd beweglich

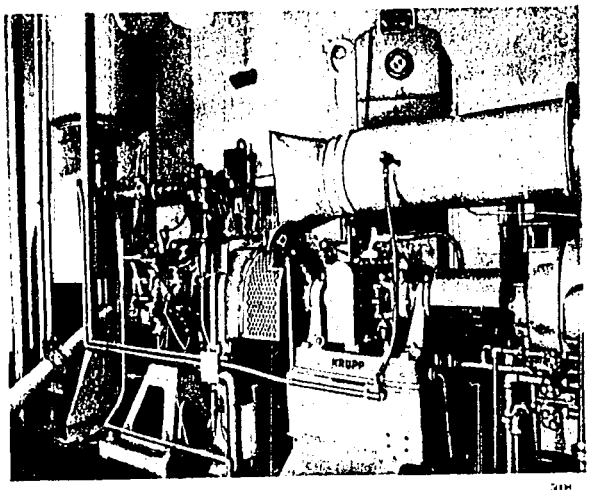



Bild 1. Flugmotor Baumuster BMW 132 N Einzylinder

ist und infolge schlechter Abdichtung ein Teil des Verbrennungsdruckes zwischen Kolben und Zylinderwand in das Kurbelgehäuse durchschlägt. Dieses Durchschlagen wird mittels eines Mengenmeßgerätes erfaßt. Es steigt bei Versuchsende unter gleichzeitigem Leistungsabfall der Maschine von rd. 2% stark an.

Die dabei erforderliche Konstanz der Betriebsbedingungen, sowie die Erfassung der wesentlichen Versuchsergebnisse wird mittels zusätzlicher Einrichtungen erreicht.

Die Leistung und der Verbrauch wird mittels Feineinstellung der Luft und des Brennstoffverbrauchs auf ±0,5% geregelt, wobei eine Schnellwaage die Leistung und ein Brennstoffmeßgerät in Verbindung mit einem Umdrehungszähler die Drehzahl und den Verbrauch anzeigt.

Die Ansaugluft wird durch einen elektrischen Durchstromerhitzer selbsttätig auf gleicher Temperatur gehalten. Für besondere Zwecke kann der Druck der Ansaugluft mittels Druckreglers unabhängig vom Barometerstand auf gleichbleibender Höhe gehalten werden. Die Temperaturregelung des luftgekühlten Motors erfolgt durch ein mit Feineinstellung der Luftmenge ausgestattetes Gebläse, die Überwachung durch elf am Zylinder angebrachte Thermoelementmeßstellen, welche in Verbindung mit den Ablesegeräten eine Einstellung der Versuchstemperaturen auf ± 0,5° C gestatten.

Der Schmierstoffkreislauf wird mengenmäßig erfaßt und der Verbrauch durch stündliche Ergänzung des Ölvorrats auf gleiches Volumen gemessen. Um auch hier den Temperatureinfluß auszuschalten bzw. eine gleichbleibende Beanspruchung zu erzielen, wird die Eintrittstemperatur des Schmierstoffs mit Heizung und elektrischem Feinregler auf 120° C gleichgehalten.

Die Anlage zeigt schematisch folgendes Bild 2 In der Mitte — der Zylinder ist durch den Anblaseluftschacht verdeckt — erkennt man den Motor mit Schwung-

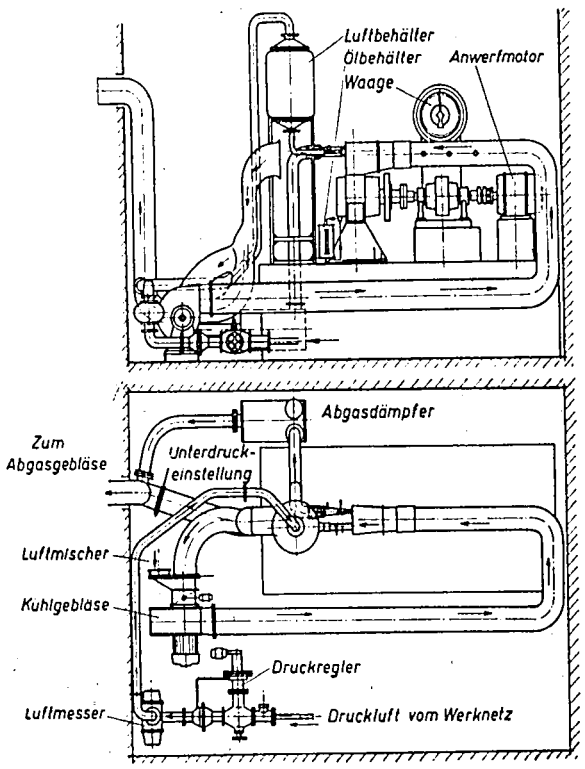



Bild 2. Aufbau des BMW 132 Überlade- und Schmierstoff-Motors 1218

rad und rechts davon die Wasserwirbelbremse mit der Drehmomentwaage. Links oberhalb des Motors der Ansaugluftbehälter mit eingebautem Durchströmerhitzer. Das Kühlluftgebläse links unterhalb arbeitet im Kreisstrom unter regelbarem Zusatz von kalter Frischluft, so daß eine gleichbleibende Kühllufttemperatur eingestellt werden kann. Im Grundriß erkennt man noch den Abgasdämpfer mit Anschluß zum Absauggebläse, welches gleichzeitig einen Teil der erhitzten Zylinder-Kühlluft mit absaugt.

Das nächste Bild 3 zeigt eine Aufnahme der Anlage. Im rechten Drittel der Einzylindermotor mit aufgebautem Zylinder und abgenommener Kühlluftführung. Die starke Leitung links ist die Gebläsedruckleitung, rechts unterhalb des Ansaugluftkessels erkennt man den Kühlluftabsaugschacht. Im Vordergrund Mitte die Wasserbremse mit Leistungswaage; der hohe schlanke Zylinder am Motorgehäuse rechts ist der Ölbehälter.

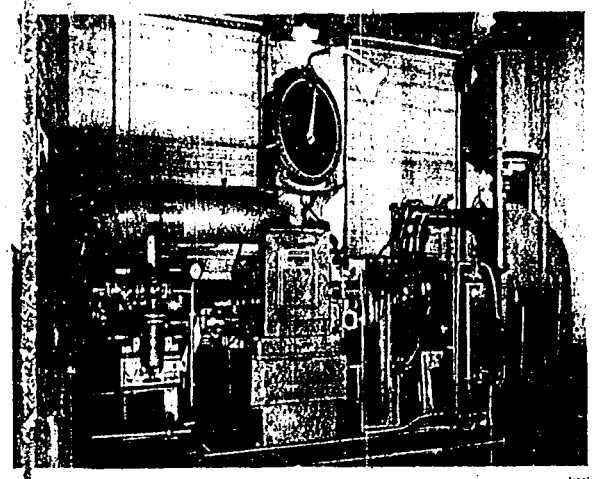


Bild 3. Gesamtansicht der Schmierstoff-Prüfanlage

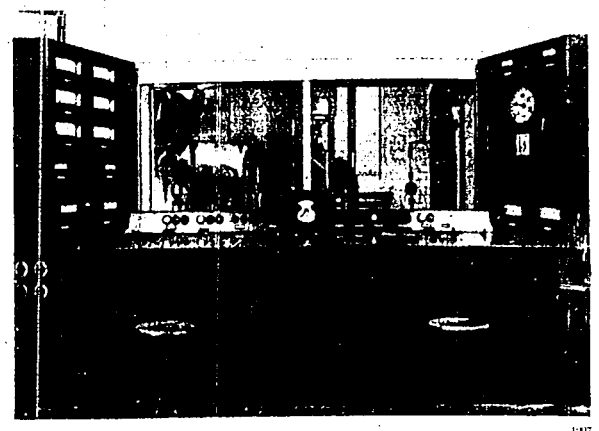


Bild 4. Ansicht der Bedienanlage des Schmierstoff-Prüfmotors

Durch weitgehende Ausrüstung der Regel- und Bedienungsorgane mit Verstellmotoren und eine selbsttätige Einstellung der Betriebsbedingungen verbunden mit Sicherheitsvorrichtungen gegen Störungen kann die gesamte Anlage von einer Person gefahren werden, wobei die Bedienanlage durch schallisolierende Wände und Mehrscheibenfenster vom Prüfaggregat getrennt ist.

Das nachstehende Bild 4 zeigt den Steuerstand. Auf dem Schalttisch befinden sich an der Rückseite die Druckschalter für Einschaltung der Heizungen, der Gebläse und des Anwerfmotors mit den entsprechenden Kontrollampen. In der Mitte die Einstellhebel für Luft, Kraftstoff und Zündung, dahinter das elektrische Drehzahlanzeigegerät. Vor den Einstellhebeln erkennt man noch die Einstelltaster für Temperatur und Ladeluftdruck, links an der Vorderseite die Grobeinstellung der Ansaugluft- und Schmierstoffheizung. Der linke Aufbau enthält von oben nach unten: Zwei Manometer für den Schmierstoffdruck, vier Ablesegeräte für die Temperaturmeßstellen, die wahlweise mittels eines unterhalb in der Tischplatte eingebauten zwanzigteiligen Meßstellenschalters eingeschaltet werden können; darunter zwei Strommesser für die Luft und Schmierstoffheizung und ganz unten die dazugehörigen selbsttätigen Feinregler, sowie dazwischen ein Kontrollinstrument für die Zündung.

Im rechten Aufbau befinden sich oben zwei Strommesser für die Gebläse, darunter der Mengenmesser mit Schreiber für den Gasdurchtritt ins Gehäuse und ganz unten zwei Druckmesser für den Brennstofförderdruck und für das Druckwasser der Leistungsbremse. Seitlich links erkennt man außerdem ein Doppel-Flüssigkeitsmanometer für den Kühlluft-Staudruck und den Abgasrückstau.

Durch das Bedienungsfenster ist rechts das Brennstoffmeßgerät und in der linken Hälfte der Motor mit Leistungswaage zu sehen. Die Breite des Fensters gestattet vom Bedienungstisch aus den Motorraum vollständig zu überblicken.

Die Bewertung eines Probelaufes erfolgt nun nach verschiedenen Gesichtspunkten:

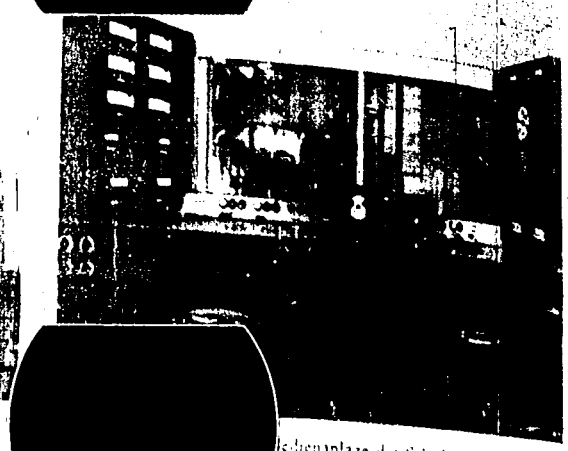
Während des Laufs werden folgende Punkte bewertet:

Je nach Schmierfähigkeit und Dichtwirkung des Schmierstoffs ergibt sich ein charakteristischer Verlauf der Gasdurchtrittskurve. Bei guter Schmierwirkung ist der Gasdurchtritt gleichmäßig und niedrig, während schlechte Schmierung sich in einem durch kurzzeitige Zerstörung des Schmierfilms stark schwankenden Durchblasen äußert. Über den Verbrauch des Schmierstoffs gibt die Verbrauchsmessung Aufschluß, der Verlauf des Öldrucks, sowie die Analyse von Proben, die während des Laufs entnommen werden, geben Anhaltspunkte über die Verdickung, Verseifung, Fremdstoffe, Abrieb u. a.

Die Laufzeit ist ein Maß für die Zeit nach der im Flugbetrieb Störungen durch Rückstände eintreten können und damit die wichtigste Grundlage zur Beurteilung.

Der Ausbaubefund erfaßt den Zustand und die Lage der Kolbenringe, die Art des Festbrennens, sowie durch eine gewichtsmäßige Bestimmung ihren Verschleiß. Form, Lage und Menge der Rückstände am Kolben werden aufgezeichnet und gewogen. Auf Grund dieser Merkmale erfolgt dann eine Beurteilung des Schmierstoffs hinsichtlich der geforderten Eigenschaften.

Das beschriebene Prüfverfahren ist besonders durch seine weitgehende Bedienungsvereinfachung für Reihenuntersuchungen geeignet. Durch die angewandten Bedingungen können die Versuchszeiten auf ein erträgliches Maß herabgesetzt werden, wobei im Durchschnitt eine Versuchsdauer von 10—12 Stunden erreicht wird. Die Meßgenauigkeit ist für betriebsmäßige Prüfung von Schmierstoffen ausreichend. Derartige Prüfstände, von denen mehrere im Gebrauch sind, haben sich als wertvolles Hilfsmittel bei der Entwicklung von Schmierstoffen bewährt.



...lchenanlage des Schmierstoff-Prüfmotors ...

...g eines Probelaufes erfolgt nun nach ...erschiedenen Gesichtspunkten:

Während des Laufs werden folgende Punkte be-...

Je nach Schmierfähigkeit und Dichtwirkung des Schmierstoffs ergibt sich ein charakteristischer Verlauf der Gasdurchtrittskurve. Bei guter Schmierwirkung ist der Gasdurchtritt gleichmäßig und niedrig, während schlechte Schmierung sich in einem durch kurzzeitige Zerstörung des Schmierfilms stark schwankenden Durch-...r den Verbrauch des Schmier-...rauchsmessung Aufschluß, der Ver-...sowie die Analyse von Proben, ...fs entnommen werden, geben An-... Verdickung, Verseifung, Fremd-...

Die Laufzeit ist ein Maß für die Zeit nach der im Fliegbetrieb Störungen durch Rückstände eintreten können und damit die wichtigste Grundlage zur Beurteilung.

Der Ausbaubefund erfaßt den Zustand und die Lage der Kolbenringe, die Art des Festbrennens, sowie durch eine gewichtsmäßige Bestimmung ihren Verschlamm. Form, Lage und Menge der Rückstände am Kolben werden aufgezeichnet und gewogen. Auf Grund ... erfolgt dann eine Beurteilung des ...sichtlich der geforderten Eigen-...

...Prüfverfahren ist besonders durch ...dienungsvereinfachung für Reihen-...net. Durch die angewandten Bedin-... Versuchszeiten auf ein erträgliches Maß herabgesetzt werden, wobei im Durchschnitt eine Versuchsdauer von 10—12 Stunden erreicht wird. Die Vergleichsgenauigkeit ist für betriebsmäßige Prüfung von Schmierstoffen ausreichend. Derartige Prüfstände, von denen mehrere im Gebrauch sind, haben sich als wertvolles Hilfsmittel bei der Entwicklung von Schmierstoffen bewährt.

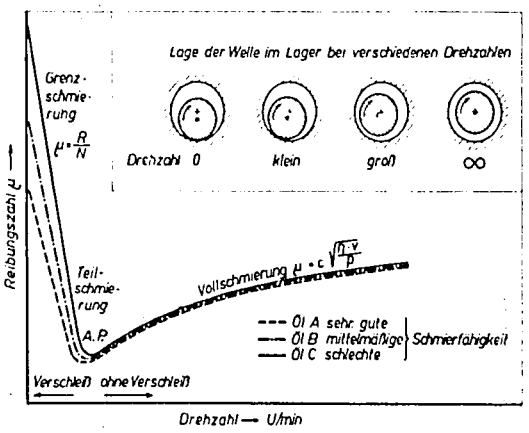


# Reibung und Verschleiß bei Schmierung

Von Dipl.-Ing. R. HALDER

Das Schmieröl hat vor allem den Zweck, Reibung und Verschleiß zu verhindern. Die Prüfung von Schmierstoffen muß sich daher besonders mit diesen beiden Erscheinungen befassen. Die Verfolgung der Vorgänge bei Schmierung und die Erläuterung der einzelnen Schmierzustände erfolgt am besten an einem allgemein bekannten Maschinenteil, an einem Gleitlager. Dabei soll die Untersuchung bei veränderlicher Drehzahl, aber gleichbleibender Belastung durchgeführt werden.

Bild 1 zeigt schematisch den Verlauf der Lagerreibungszahl in Abhängigkeit von der Wellendrehzahl bei Verwendung von drei Ölen gleicher Zähigkeit aber verschiedener Schmierfähigkeit. Beginnt man die Betrachtung im Gebiet hoher Drehzahlen, so erkennt man, daß in diesem Betriebszustand die drei Öle gleiche Reibungszahlen ergeben. Lager und Welle sind dabei durch eine verhältnismäßig dicke Schmierschicht voneinander getrennt, die imstande ist, den gesamten Lagerdruck aufzunehmen. Die Welle schwimmt auf Öl, wobei die Exzentrizität von Welle und Lager nur gering ist. Wenn es möglich wäre, die Drehzahl bis ins Unendliche zu steigern, würde die Welle konzentrisch im Lager laufen und die Schmierschicht würde ihre größtmögliche Stärke erreichen. Senkt man dagegen die Drehzahl, so nähert sich die Welle immer mehr dem Lager. Gleichzeitig fällt die Lagerreibungszahl ab, bis zu einem Umkehrpunkt, dem sog. Ausklinkpunkt. Von da ab steigt die Reibungszahl sehr rasch an bis zu einem Höchstwert bei n = 0, wobei in diesem Zustand die Welle auf dem Lager aufsitzt. Dieser Ausklinkpunkt ist von besonderer Bedeutung. Bei Drehzahlen oberhalb des Ausklinkpunktes herrscht der




1180

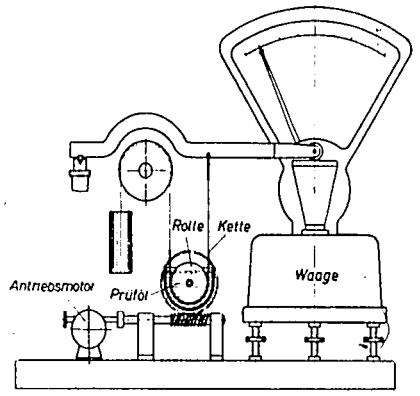
Bild 1. Schmierzustände im Gleitlager bei 3 Ölen gleicher Viskosität

Zustand der Vollschmierung und es gelten nur die hydrodynamischen Gesetze. Die Höhe der Reibungszahl μ richtet sich bei gleichen mechanischen Verhältnissen, also bei gleichem Flächendruck, gleicher Drehzahl und gleicher Ausbildung des Lagers ausschließlich nach der Zähigkeit. Daher geben alle Flüssigkeiten gleicher Zähigkeit ungeachtet ihrer sonstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften gleiche Reibungszahlen. Dieser Schmierzustand ist besonders erstrebenswert, denn es tritt kein Verschleiß auf.

In der Gegend des Ausklinkpunktes trennen sich die Reibungskurven der einzelnen Öle und gehen bei abnehmender Drehzahl eigene Wege. Erst in diesem Gebiet macht sich die Schmierfähigkeit bemerkbar, die dann im Bereich der Grenzreibung voll zur Geltung kommt. Die gleitenden Metallflächen sind in diesem Betriebszustand nur mehr durch einen Ölfilm von der Stärke einiger Molekülschichten getrennt. Infolgedessen können sich keine hydraulischen Verhältnisse ausbilden, sodaß in diesem Gebiet die Zähigkeit ohne Einfluß ist. Die Reibungszahl liegt über 0,1. Im Bereich der Mischreibung oder Teilschmierung, also in der Gegend des Ausklinkpunktes, bestehen Vollschmierung und Grenzschmierung nebeneinander, wobei eine Reibungszahl von $\mu = 0{,}005$ bis 0,1 gemessen wird. Das Gebiet der Teil- und Grenzschmierung ist in diesem Zusammenhang besonders interessant, da hier Verschleiß auftritt. Es ist daher erforderlich, diesen Betriebszustand besonders eingehend zu untersuchen.

Die Durchführung solcher Versuche an einem Lager stößt jedoch auf Schwierigkeiten. Das Gebiet der Grenzreibung kann mit einer derartigen Anordnung kaum erreicht werden. Die nach Überschreitung des Ausklinkpunktes sich aufschaukelnden Schwingungen, der zunehmende Verschleiß und die Gefahr der Zerstörung von Welle und Lager machen eine Schmierstoffprüfung im Grenzreibungsgebiet fast unmöglich.

Im Technischen Prüfstand wird daher zur Messung der Reibungszahl ein Gerät verwendet, das auf sehr einfache Weise die Möglichkeit gibt, Schmierölproben geringer Menge ohne großen Aufwand hinsichtlich




1105

Bild 2. Reibungs-Prüfmaschine

Reibungsverhalten zu prüfen. Es handelt sich um ein Gerät, das erstmals von Charron *) angegeben und im Technischen Prüfstand weiterentwickelt wurde. Der Aufbau ist aus Bild 2 zu entnehmen. Um eine polierte Stahlrolle, die durch einen Elektromotor in langsame Drehung

*) Publications Scientifiques et Techniques de Ministère de l'air, Heft Nr. 131, 1938, S. 1—18.

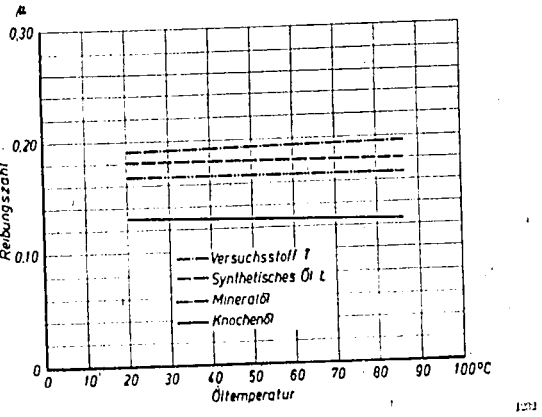



Bild 3. Reibungszahl verschiedener Öle in Abhängigkeit von der Öltemperatur

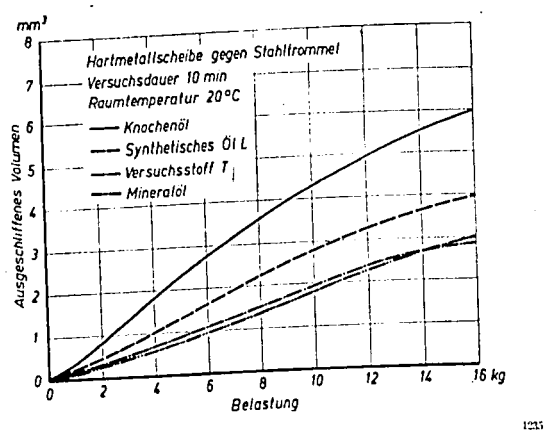



Bild 5. Ausgeschliffenes Volumen in Abhängigkeit von der Belastung

setzt wird, ist auf halben Umfang auf der Unterseite e feine Kette gelegt, die an einem Ende durch ein wicht belastet ist. Kette und Rolle sind in das Prüföl aucht, das elektrisch beheizt werden kann. Die Rolle das Bestreben, die Kette in ihrer Drehrichtung mitnehmen und zwar umso stärker, je geringer die Schlüpfkeit bzw. je größer die Reibungszahl des zwischen ile und Kette befindlichen Ölfilms ist. Die auftretenden ibungskräfte können an der Waage gemessen und raus die Reibungszahlen errechnet werden.

Mit diesem Gerät wurde die Reibungszahl bei Verndung verschiedener Öle in Abhänigkeit von der Temeratur gemessen. Wie Bild 3 zeigt, laufen die erhaltenen Kurven zu der Grundlinie fast parallel, ein Zeichen dafür, daß die Messung zähigkeitsunabhängig ist. Von den vier geprüften Ölen liegt Knochenöl mit einer Reibungszahl von 0,12 bis 0,13 mit Abstand am niedrigsten. Dieses Ergebnis entspricht durchaus der Praxis. Man erwartet von einem Öl dieser Art aber nicht nur geringen Reibungswiderstand, sondern auch geringen Verschleiß; denn man ist geneigt, die reibungsvermindernde Wirkung und die Verringerung des Abriebes als identisch zu betrachten. Daß diese Annahme nicht ohne weiteres Gültigkeit besitzt, zeigt folgender Versuch. Drückt man eine sich drehende, ölbenetzte Hartmetallscheibe mit einer bestimmten Kraft gegen eine Metallfläche, z. B. Stahl, so erhält man nach einer gewissen Zeit Einschliffe, deren Größe nicht nur von der Belastung, sondern auch von der Ölsorte abhängig sind, Bild 4. Die Messungen dieser Einschliffe sind in Bild 5 in Abhängigkeit von der Belastung aufgetragen. Es fällt auf, daß hier Knochenöl, das Öl mit der geringsten Reibungszahl den größten Abrieb ergibt, dann folgt Öl L und schließlich das Mineralöl und der Versuchstoff T mit den gleichen Werten.

Um derart undurchsichtige und komplexe Vorgänge zu erforschen, ist es erforderlich, die Versuche auf eine breitere Basis zu stellen und noch weitere Versuchsgeräte heranzuziehen. Für die weiteren Prüfungen wurde eine Verschleißmaschine verwendet, die im Technischen Prüfstand entwickelt wurde. Sie besteht aus zwei auf einer Welle sitzenden Trommeln Bild 6, die durch Elektromotor über ein Untersetzungsgetriebe und eine Schubstange in drehschwingende Bewegung versetzt werden. Die Trommeln sind mit gehärteten Stahlbändern bespannt, die als Reibfläche dienen. Die Verschleißstücke, die als zylindrische Stifte aus Messing oder Eisen ausgebildet sind, werden von unten auf die Stahlbänder gedrückt und über einen Hebel durch Gewichte belastet. Reibfläche und Verschleißstück sind in das Prüföl getaucht, das durch ein elektrisch beheiztes Ölbad auf gleichbleibender Temperatur gehalten wird. Die Verkürzung des Stiftes infolge des Verschleißes wird am Belastungshebel mit Hilfe einer Mikrometeruhr in gewissen Zeitabständen gemessen.

Mit diesem Gerät wurden die vier Schmierstoffe geprüft und dabei zunächst Eisenstifte verwendet mit Stahlbändern als Reibfläche, die im Sandstrahlgebläse eine geringe aber gleichmäßige Rauhigkeit erhaltten hatten. Die

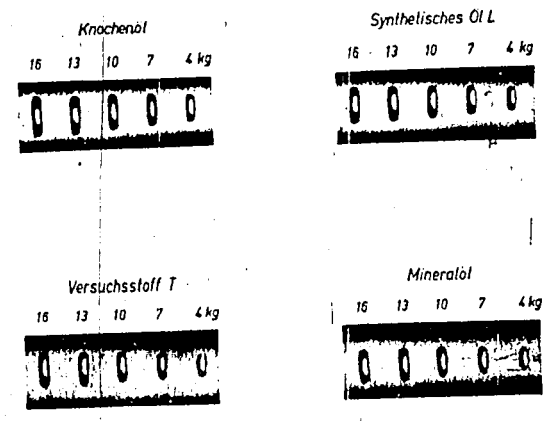



Bild 4. Einschliffe einer Hartmetallscheibe in Stahl bei Schmierung

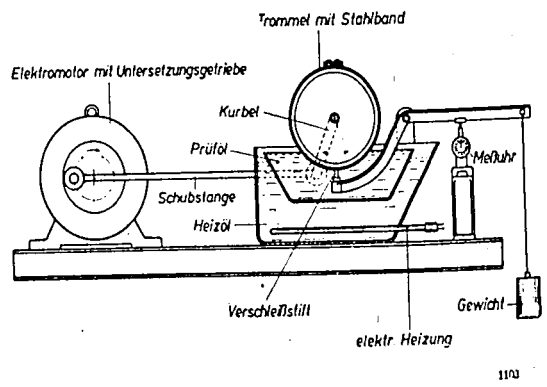



Bild 6. Verschleißmaschine

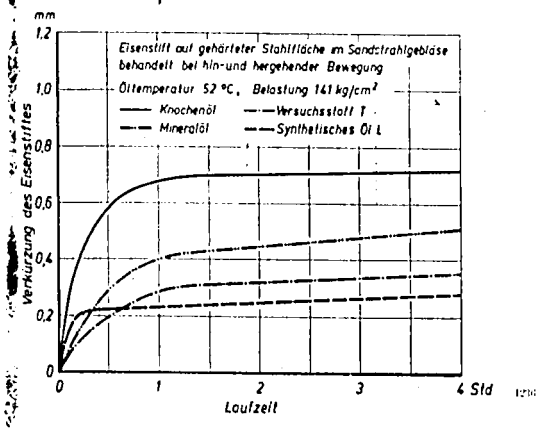



Bild 7. Verkürzung des Eisenstiftes in Abhängigkeit von der Laufzeit

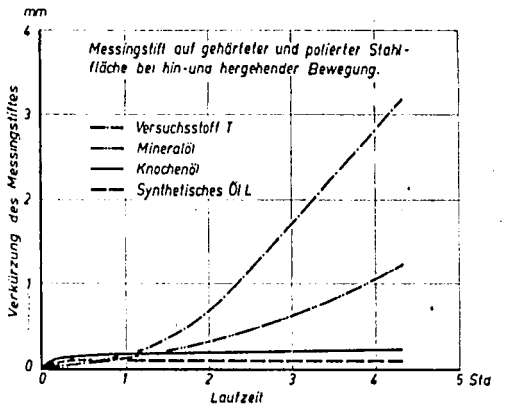



Bild 8. Verkürzung des Messingstiftes in Abhängigkeit von der Laufzeit

damit erzielten Verschleißkurven zeigt Bild 7. Die Neigung der Tangente an einem beliebigen Punkt der Kurven gibt ein Maß für den augenblicklichen Verschleiß in der Zeiteinheit. In den ersten 10 Minuten weist also auch hier Knochenöl den größten Verschleiß auf, dann folgt das Öl L und schließlich das Mineralöl und Versuchsstoff T mit annähernd gleichen Werten. Bis hierher besteht also völlige Übereinstimmung mit den Ergebnissen nach Bild 5. Bei Fortsetzung des Versuchs nimmt bei allen Ölen der Verschleiß sehr rasch ab, die Kurven verlaufen schwach ansteigend. Man kann daraus schließen, daß die ursprünglich rauhen Verschleißflächen rasch eine Glättung erfahren, wodurch der Verschleiß herabgemindert wird. Dieser Vorgang spielt sich anscheinend bei dem synthetischen Öl L besonders rasch ab, da hier schon nach 10 Minuten die Abnützung einen sehr geringen Wert annimmt. Es zeigt sich darin bereits eine gewisse Beziehung zur Praxis, denn dieses Öl zeichnet sich durch auffallend geringen Verschleiß aus. Dagegen ist das Verhältnis Verschleiß zu Reibungszahl noch in keiner Weise geklärt. Die Einflüsse, die eine Verschiebung in der Bewertung der Öle hervorrufen können, sind besonders in Bezug auf den Verschleiß sehr zahlreich. Durch Veränderung der Rauhigkeit der Gleitflächen, durch Verwendung verschiedener Werkstoffe, durch Veränderung der Flächendrücke und der Gleitgeschwindigkeit und nicht zuletzt durch verschieden lange Versuchsdauer können die Ergebnisse so stark verschoben werden, daß andere Gütereihenfolgen in der Beurteilung der Öle zustande kommen. Ein Beispiel hierfür gibt Bild 8. Es wurden hier anstelle der Eisenstifte Messingstifte verwendet und als Reibflächen glatte, polierte Stahlbänder. Wie zu erkennen ist, erhält man in der ersten halben Stunde wiederum dieselbe Reihenfolge wie bei den Versuchen nach Bild 5 und 7. Während aber bei Knochenöl und Öl L die Verschleißkurve nunmehr fast waagrecht verläuft, erhält man mit dem Versuchsstoff T und dem Mineralöl ein sehr starkes, allmählich in eine Gerade übergehendes Ansteigen der Verschleißkurve. Mit diesem Versuch ist bereits eine gewisse Beziehung zu den Ergebnissen der Reibungsversuchen nach Bild 1 geschaffen. Sieht man vom Öl L ab, so ergibt der Verschleißversuch nach Bild 8 dieselbe Reihenfolge in der Beurteilung der Öle wie die Reibungsmessung in der Kettenmaschine.

Durch die Darstellung dieser Versuche sollte gezeigt werden, daß über die Beziehung zwischen der Schmierfähigkeit, der Reibung und dem Verschleiß noch sehr wenig bekannt ist. Es besteht sehr leicht die Gefahr, daß aus kurzen Versuchen, besonders in Bezug auf den Verschleiß Schlüsse gezogen werden, die für den praktischen Fall absolut nicht zutreffend sind und u. U. gerade zu einer gegenteiligen Beurteilung führen können. Versuche auf breiter Grundlage sind daher das dringende Erfordernis einer Schmierstoffprüfung, die den Anforderungen der Praxis gerecht werden soll.

# Der I. G.-Versuchsmotor

Von Obering. F. PENZIG

Bei Entwicklungsarbeiten auf motortechnischem Gebiet ist es immer wünschenswert, grundsätzliche Fragen an Einzylindermotoren zu klären. So ist es üblich, große Schiffsmotoren oder auch Flugmotoren erst zu bauen, nachdem Versuche an einzelnen Zylindern befriedigend verlaufen sind. Andererseits wird man auch Fragen, die beim Betrieb mit Vollmotoren auftreten, in Einzylindermotoren zu klären suchen.

Als vor Jahren das Kraftstoffklopfen eine dringliche Frage wurde, untersuchte man diese Erscheinung zunächst an Fahrzeugmotoren, fand aber sehr bald, daß die Genauigkeit unbefriedigend war, da die Zylinder als Folge ungleichmäßiger Gemischverteilung sich ganz verschieden verhielten. Man ging deshalb zur grundsätzlichen Untersuchung des Klopfvorganges auf Einzylindermotoren über und als eine Bewertung von Dieselkraftstoffen nötig wurde, stand es von vornherein fest, daß hierfür ein Einzylindergerät angewendet werden mußte. Derartige Sondermotore bieten zugleich den Vorteil, daß Meßeinrichtungen vorgesehen werden können, deren Anbau am Vollmotor nicht möglich ist.

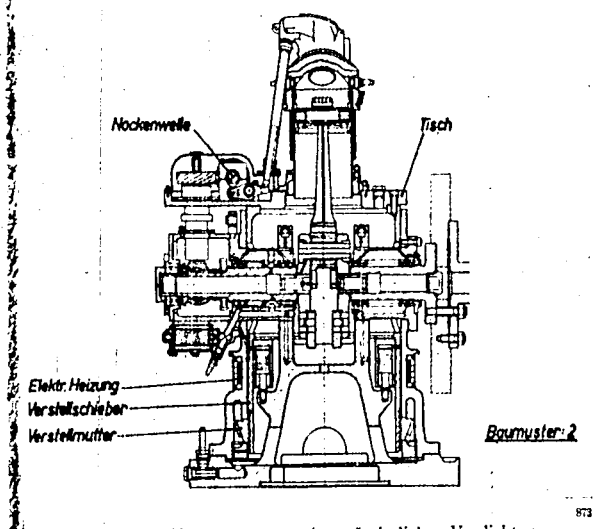



Bild 1. I. G.-Versuchsmotor mit veränderlicher Verdichtung

Die Abmessungen des I. G.-Prüfmotors und des I. G.-Prüfdiesels entsprechen annähernd den Verhältnissen, unter denen die in diesen Geräten geprüften Kraftstoffe angewendet werden. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse stößt also hierin nicht auf Schwierigkeiten. Die Abmessungen von Flugmotorenzylindern liegen jedoch in ganz anderen Größenordnungen. Das Verhältnis des Verbrennungsraumes zu seiner Oberfläche sowie die Strecken, die die Verbrennung zurückzulegen hat, sind so völlig andere, daß es zweckmäßig ist, die Untersuchungen in den Zylindern durchzuführen, die bei Flugmotoren verwendet werden. Es ist dies auch zweckmäßig, weil es sich bei Flugmotoren stets um Fragen der Höchstleistungen handelt und Schlüsse hierauf vom Einzylinder auf den Vollmotor nur dann gezogen werden können, wenn die gleichen Bauteile wie im eigentlichen Flugmotor zur Verwendung kommen. Es ist auch verhältnismäßig leicht, derartige Vorkehrungen zu treffen, denn luftgekühlte Motoren werden aus einzelnen Zylindern aufgebaut. Bei Motoren mit Flüssigkeitskühlung, deren Zylinder in Blocks zusammengefaßt sind, liegen aus der Entwicklungszeit dieser Triebwerke besonders hergestellte Einzylinder vor.

Versuchsmotoren für die Untersuchung von Flugmotoren-Kraftstoffen müssen also mit verschiedenartigen Zylindern ausgerüstet werden können, woraus sich die kennzeichnende Bauart eines Motorengehäuses mit Tischplatte ergibt, auf der die Zylinder aufgebaut werden. Derartige Prüfstände, wie sie beispielsweise von der DVL. entwickelt wurden, werden oft so ausgeführt, daß die Tischplatte zur beliebigen Veränderung des Verdichtungsverhältnisses gehoben oder gesenkt werden kann.

Es wurde beim Technischen Prüfstand beschlossen, selbst einen Versuchsmotor zu bauen und zwar sollten hierbei die Verhältnisse bei Kraftstoffversuchen besonders berücksichtigt werden.

Für die Entwicklung des I. G.-Versuchsmotors galt als wesentlichste Bedingung eine sehr kräftige Bauart. Gerade bei Kraftstoffversuchen, die mit ungewöhnlich hohen Ladedrücken durchgeführt werden, ergeben sich wesentlich höhere Anforderungen als etwa bei der Erprobung von Triebwerksteilen. Wesentlich schien auch eine Einrichtung, um das Verdichtungsverhältnis wäh-

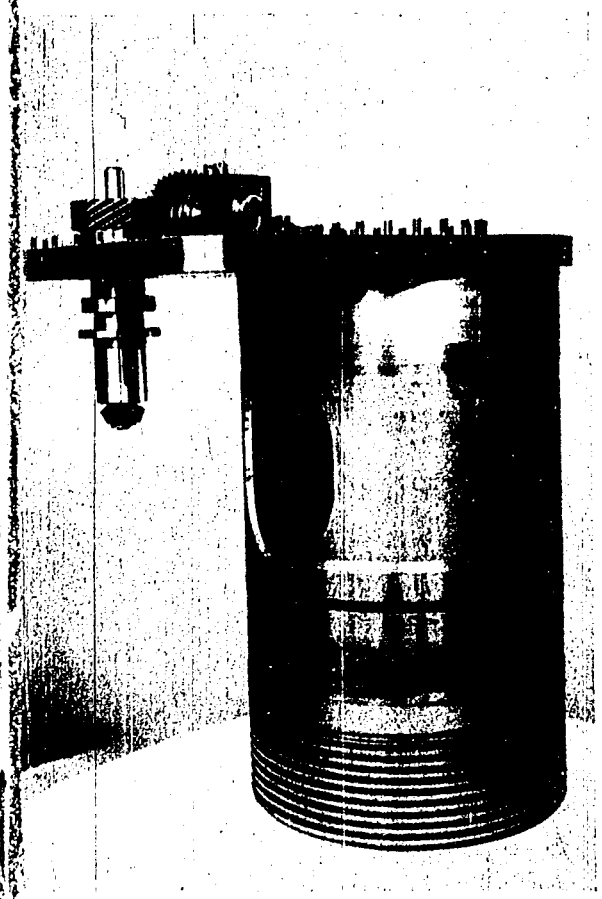


Bild 2. Rohrförmiger Schieber mit Tischplatte

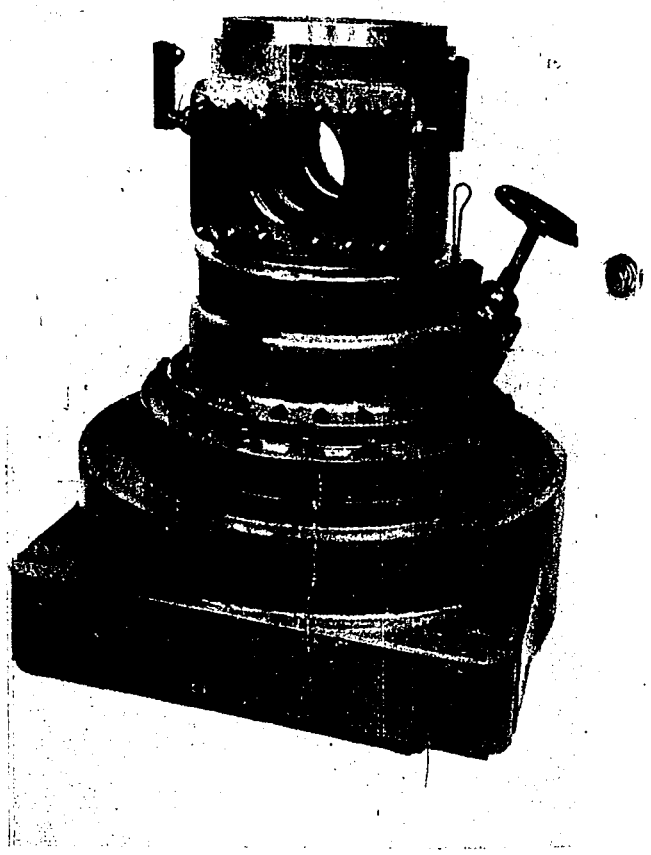


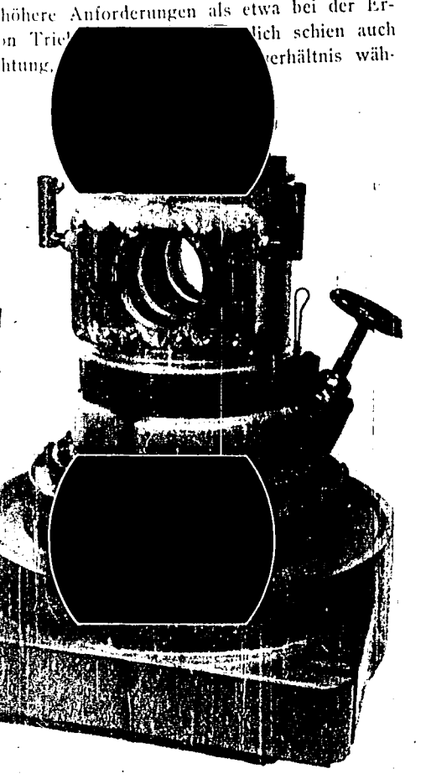
Bild 3. Gehäuse mit innerer Abstützung der Lagerkörper

…ren st… …stleistungen
…Schlüss… …nder auf den
…r dann gezogen werden können, wenn die
…eile wie im eigentlichen Flugmotor zur Ver-
…mmen. Es ist auch verhältnismäßig leicht,
…rkehrungen zu treffen, denn luftgekühlte Mo-
…n aus einzelnen Zylindern aufgebaut. Bei
…t Flüssigkeitskühlung, deren Zylinder in
…mmengefaßt sind, liegen aus der Entwick-
…ser Triebwerke besonders hergestellte Ein-

…smotoren für die Untersuchung von Flug-
…ittstoffen … …raus sich die
…sgerüs… …es mit Tisch-
…de Ba… …werden. Der-
…auf d… …n der DVL.
…tände, … …ährt, daß die
…vurden … …Verdichtungs-
…zur beli… …
…s gehoben oder gesenkt werden kann.

…le beim Technischen Prüfstand beschlossen,
…Versuchsmotor zu bauen und zwar sollten
…Verhältnisse bei Kraftstoffversuchen beson-
…sichtigt werden.

…Entwicklung des I.G.-Versuchsmotors galt
…ächste Bedingung eine sehr kräftige Bauart.
…Kraftstoffversuchen, die mit ungewöhnlich
…drücken durchgeführt werden, ergeben sich
…höhere Anforderungen als etwa bei der Er-
…on Trie… …lich schien auch
…htung, … …verhältnis wäh-



…. Gehäuse mit innerer Abstützung der Lagerkörper 1210



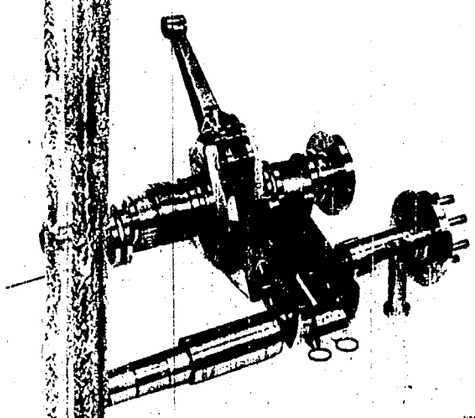


Bild 4. Kurbelwelle Bauart Hirth 1272

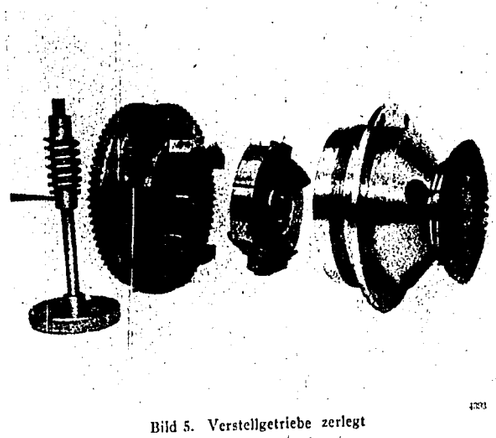


Bild 5. Verstellgetriebe zerlegt 1230

…rend… …etriebes, durch Heben und Senken der Tisch-
…platt… …ndern. Weiterhin war zu fordern eine mög-
…lichs… …e Anzahl von Abtrieben, um die bei Ver-
…suche… …n erforderlichen zahlreichen Hilfsgeräte an-
…treib… …können. Da die geplanten grundsätzlichen
…Unt… …ngen über Arbeitsverfahren eine weitgehende
…Beei… …ng der Einspritzvorgänge erfordern, so wurde
…besti… …Wert auf eine weitgehende Verstellmöglich-
…keit … …Planetengetriebe gelegt. Der so entwickelte
…I.G.V… …hsmotor, der in folgendem näher beschrieben
…ist, … …cht diesen Anforderungen und hat sich bei den
…ständi… …Arbeiten ausgezeichnet bewährt. Er wurde in
…kle… …ckzahl für eigene Forschungszwecke gebaut.

Je ein Stück wurde auch an die Erprobungsstelle Rechlin und an die Forschungsanstalt Hermann Göring geliefert. Vier Stück befinden sich auf dem Technischen Prüfstand.

## Aufbau des I.G.-Versuchsmotors

Der Aufbau des Motors ist insofern neuartig, als ein zylindriger Querschnitt des Motorgehäuses gewählt wurde. In diesem Gehäuse befindet sich, wie Bild 1 zeigt, ein langer rohrförmiger Schieber. Dieser Schieber ist an seinem unteren Ende mit einem Gewinde versehen (Bild 2), so daß er mit Hilfe einer Mutter in senkrechter Richtung verschoben werden kann. Die Mutter ist außen verzahnt

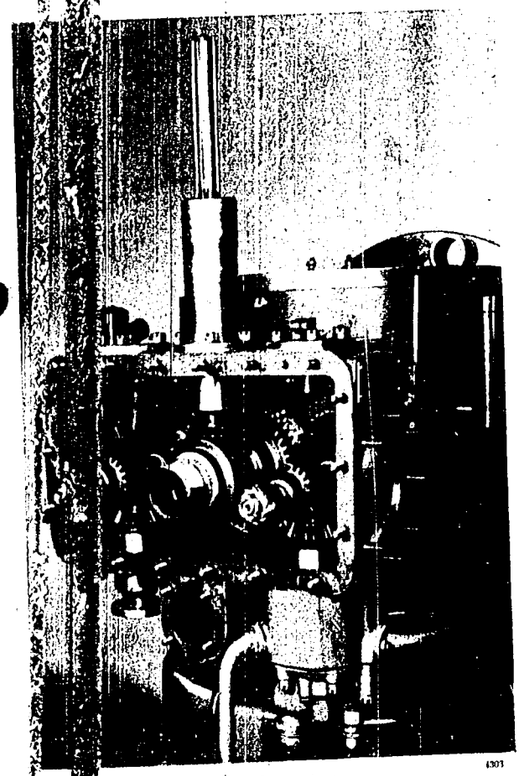


Bild 6. Getriebekasten 1303

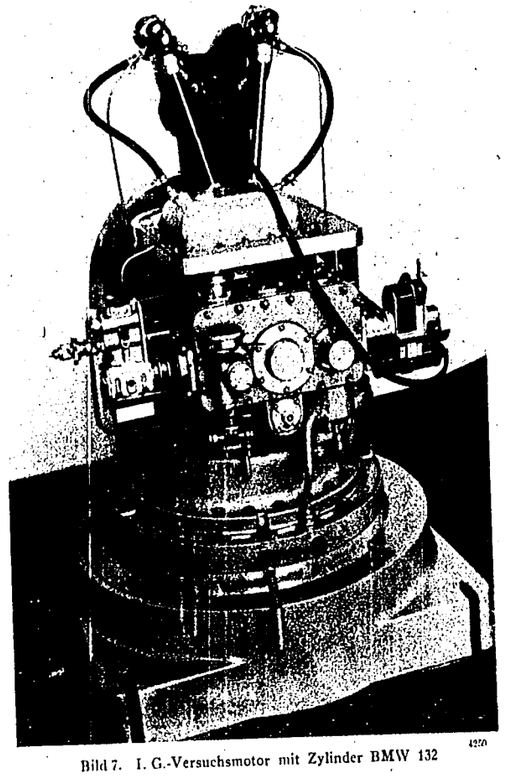


Bild 7. I. G.-Versuchsmotor mit Zylinder BMW 132 1270

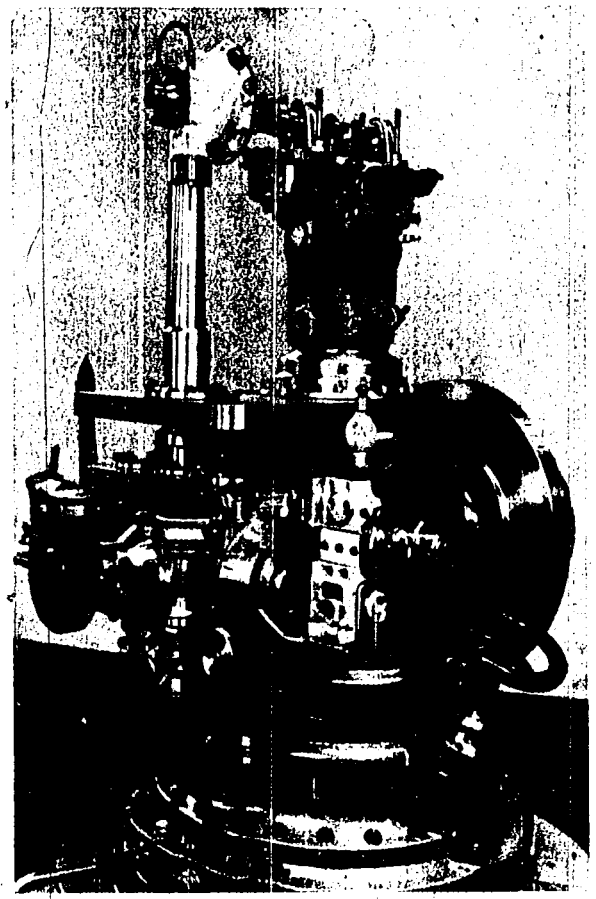


Bild 8. I. G.-Versuchsmotor mit Zylinder DB 6001

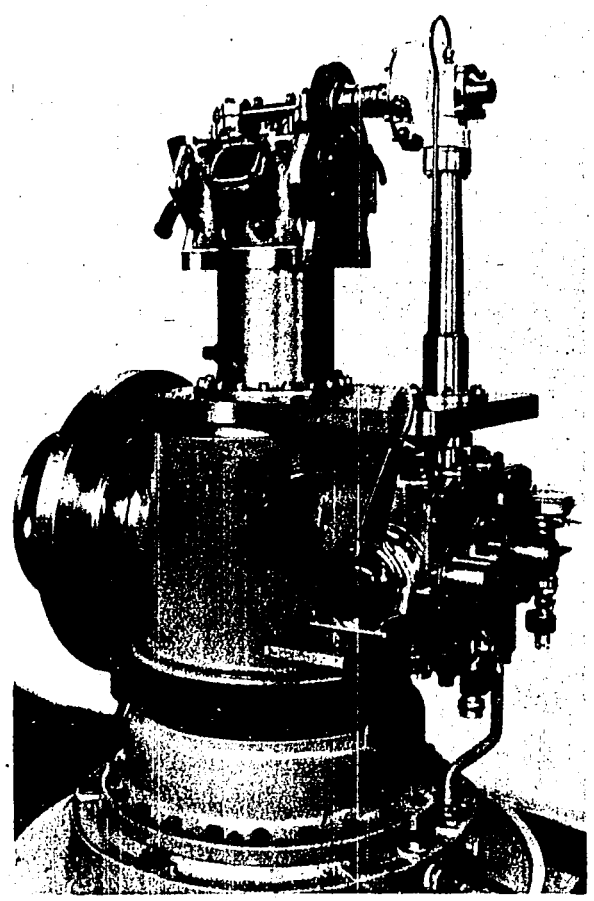


Bild 9. I. G.-Versuchsmotor mit Zylinder Jumo 211

und kann so von außen her durch ein Handrad verstellt werden. Auf dem oberen Ende des Schiebers können je nach Art des verwendeten Zylinders verschiedene Tischplatten angebracht werden. In Bild 1 ist eine Tischplatte für BMW 132 dargestellt, auf der zugleich auch die Ventilsteuerung angebracht ist. Tischplatten für Ventilsteuerungen mit Steigwelle sind auf Bild 8 und 9 zu sehen. Der lange Schieber gibt eine vollkommen sichere Führung, so daß der Zylinder und damit das Verdichtungsverhältnis auch unter den schwersten Betriebsbedingungen verstellt werden kann. Es ist dies besonders für Kraftstoff-Untersuchungen wichtig, bei denen Meßreihen mit verschiedenen Verdichtungsverhältnissen durchgeführt werden müssen. Bei der in Bild 1 dargestellten Bauart wird das Gewicht des Schiebers und der Tischplatte mit Zylinder durch vier kleine unter Öldruck stehende Zylinder getragen, so daß das Verstellgewinde stets einseitig anliegt.

### Gehäuse und Triebwerk

Besondere Sorgfalt wurde auf die Lagerung der Kurbelwelle gelegt, damit auch bei den übermäßigen Beanspruchungen, wie sie bei Versuchen vorkommen, keine Störungen an den Lagern auftreten. Die Lagerkörper sind am äußeren Gehäuse befestigt und werden unmittelbar neben der Kröpfung nochmals abgestützt. Hierfür ist inmitten des Gehäuses eine gabelförmige Stütze vorgesehen, die die Kräfte der Kurbel unmittelbar zur Grundplatte ableitet. Bild 3 zeigt das Gehäuse und läßt die Stellen erkennen, an denen die Lagerkörper gefaßt sind.

Bei Versuchen ist es lästig, daß zu Beginn der Motor längere Zeit warm laufen muß. Um dies zu vermeiden, ist das Gehäuse des I. G.-Versuchsmotors mit zwei verschiedenen Heizungen ausgerüstet. So ist einmal eine elektrische Heizwicklung vorgesehen, die das Gehäuse umgibt und weiterhin ist die Grundplatte hohl und kann mit Dampf geheizt werden. Je nachdem, welche Energieart zur Verfügung steht, kann also der Motor mit der einen oder der anderen Heizung über Nacht warm gehalten werden, so daß am Morgen die Versuche ohne Zeitverlust begonnen werden können.

Die Kurbelwelle, die in Rollen gelagert ist, besteht aus mehreren Teilen, die unter Verwendung der Hirth-Verzahnung zusammengefügt sind. Eine zerlegte und eine zusammengesetzte Kurbelwelle sind in Bild 4 dargestellt. Die Kurbelwellenenden sind an die Kröpfung mit Hilfe von Bolzen angeschraubt, die an ihren Enden mit Gewinden verschiedener Steigung versehen sind. Durch Differentialwirkung wird so eine außerordentlich feste Verbindung erzielt. Der hohle Hubzapfen wird durch eine Ankerschraube zwischen den Wangen gehalten.

### Getriebekasten mit Hilfsgeräten

Der vordere Lagerkörper ist zugleich als Getriebekasten ausgebildet (Bild 6). Es sind hier zwei Nebenwellen vorgesehen, die durch Stirnräder von der Kurbelwelle aus angetrieben werden. Sie sind mit Kegelrädern ausgerüstet, die die Seitenabtriebe nach rechts und links für Magnetzünder und Einspritzpumpe, nach unten für die Kraftstoff- und für die Schmierstoffpumpe antreiben.

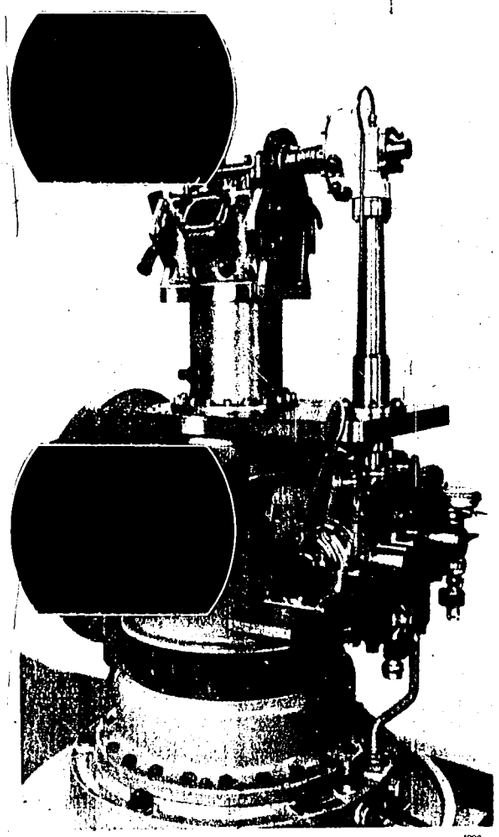


Bild 9. I. G.-Versuchsmotor mit Zylinder Jumo 211

[redacted] lästig, daß zu Beginn der Motor [redacted] muß. Um dies zu vermeiden, ist [redacted] suchsmotors mit zwei verschie- [redacted] rüstet. So ist einmal eine elek- [redacted] rgesehen, die das Gehäuse um- [redacted] e Grundplatte hohl und kann mit [redacted] Dampf geheizt werden. Je nachdem, welche Energieart zur Verfügung steht, kann also der Motor mit der einen oder der anderen Heizung über Nacht warm gehalten werden, so daß am Morgen die Versuche ohne Zeitverlust begonnen werden können.

Die Kurbelwelle, die in Rollen gelagert ist, besteht aus mehreren Teilen, die unter Verwendung der Hirth-Verzahnung zusammengefügt sind. Eine zerlegte und eine zusammengesetzte Kurbelwelle sind in Bild 4 dargestellt. Die Kurbelwellenenden sind an die Kröpfung mit Hilfe von Bolzen angeschraubt, die an ihren Enden [redacted] iedener Steigung versehen sind. [redacted] g wird so eine außerordentlich [redacted] t. Der hohle Hubzapfen wird [redacted] be zwischen den Wangen ge-

[redacted] t Hilfsgeräten

Der vordere Lagerkörper ist zugleich als Getriebekasten ausgebildet (Bild 6). Es sind hier zwei Nebenwellen vorgesehen, die durch Stirnräder von der Kurbelwelle aus angetrieben werden. Sie sind mit Kegelrädern ausgerüstet, die die Seitenabtriebe nach rechts und links für Magnetzünder und Einspritzpumpe, nach unten für die Kraftstoff- und für die Schmierstoffpumpe antreiben.



Auch von oben her können Antriebe eingebaut werden, die für die Ventilsteuerung dienen. Bei Zylindern mit obenliegender Nockenwelle wird die dazugehörige Steigwelle, wie in Bild 6 dargestellt, unmittelbar von der Kurbelwelle aus angetrieben. Der Getriebekasten ist nach vorn durch einen Deckel abgeschlossen, durch den die Seitenwellen und die Kurbelwellen hindurchtreten. Es ist möglich, hier weitere Hilfsgeräte anzuschließen, so beispielsweise einen Quertrieb, der oben einen Unterbrecher, nach unten einen Anschluß für Drehzähler trägt (Abb. 7). Es können hier auch andere Einrichtungen angebracht werden, wie beispielsweise ein Geber für den elektrischen Drehzähler (Abb. 8 und 9). Das freie Kurbelwellenende kann dazu benutzt werden, das I. G.-Seitenablenkgerät*) anzutreiben, das beim Arbeiten mit dem Quarzindikator erforderlich ist, um stehende Bilder auf dem Schirm des Kathodenstrahlrohres zu erzeugen (Bild 8).

Bei vielen Versuchen ist es wünschenswert, den Zeitpunkt der Einspritzung in sehr weiten Grenzen zu verstellen. Es können deshalb an den seitlichen Abtrieben Planetengetriebe eingebaut werden, die beliebige Verstellung ermöglichen. So ist in Bild 8 ein Verstellgetriebe zu sehen, bei dem die Verstellung mit Hilfe eines kleinen Handrades sehr genau erfolgen kann. Ein Getriebe grundsätzlich gleichen Aufbaues, jedoch mit Verstellung durch Handhebel, zeigt der Motor auf Bild 9. Die mit dem Handhebel mögliche schnelle Verstellung ist sehr nützlich, um bei Versuchen rasch den günstigsten Einspritzzeitpunkt herauszufinden. Auf Bild 5 sind die Teile eines zerlegten Verstellgetriebe dargestellt.

*) Prof. W. Wilke, ZVDI. 82 S. 1135 (1938).

Da beim Technischen Prüfstand jetzt alle Motoren in schalldichten Räumen aufgestellt sind, sind Einrichtungen für Fernverstellungen notwendig geworden. Die weitere Entwicklung betrifft deshalb auch Verstellgetriebe, die mit Steuermotoren verstellt werden können. Die jeweilige Stellung wird auf elektrischem Wege zurückgemeldet.

Die Schmierstoffpumpe, die auf Bild 6, rechts unten, zu sehen ist, entstammt dem Baumuster BMW 132. Sie saugt mit einem Räderpaar das Öl aus dem Gehäuse und drückt es zum Vorratsbehälter. Die andere Hälfte der Pumpe entnimmt das Öl von dort und drückt es zu dem im Getriebekasten unten angebrachten Spaltfilter. Von dort fließt es in den vorderen Lagerkörper, in die Kurbelwelle und schließlich zum Kurbelzapfen. Weitere Ölkanäle führen zum Lagerkörper an der Schwungradseite, zu den Druckzylindern und zu einer Verzweigungsstelle, an der beliebige Leitungen für die Schmierung der Ventilsteuerung und sonstiger Hilfsgeräte angeschlossen werden können.

Die Ventilsteuerung für luftgekühlte Motoren ist auf der Tischplatte aufgebaut und durch einen Deckel abgeschlossen (Bild 1 und 7). Diese Steuerung wurde möglichst niedrig ausgeführt, um nicht beim Anblasen des Zylinders zu stören. Motoren mit obenliegenden Nockenwellen (Bild 8 und 9) erfordern eine Steigwelle und einen Winkeltrieb. Die Verbindung der Nockenwelle mit dem Winkeltrieb erfolgt durch eine Hülse, die an einem Ende mit 36, am anderen mit 40 Zähnen versehen ist, so daß außer einer gelenkigen Verbindung gleichzeitig auch die Möglichkeit geschaffen ist, die Nockenwelle gradweise einzustellen.

# Überladeversuche und die dazugehörigen Prüfstandseinrichtungen

Von Dipl.-Ing. WITSCHAKOWSKI

## Zweck der Überladeversuche

Das Klopfverhalten von Otto-Kraftstoffen wird heute allgemein in Oktanzahlen ausgedrückt. Die Vielheit der Untersuchungsverfahren, beispielsweise das Motorverfahren, das Research-Verfahren, das Low-Temperature-Verfahren, das Army-Air-Corps-Verfahren usw. läßt schon darauf schließen, wie schwierig es ist, die an den Prüfmotoren gefundenen Oktanzahlen mit der Praxis, d. h. mit den Ansprüchen der gebräuchlichen Kraftfahrzeugmotoren hinsichtlich Klopffestigkeit in Einklang zu bringen.

Bei den Flugmotoren-Kraftstoffen ist es nicht mehr möglich, das Klopfverhalten mit Hilfe eines Einpunktverfahrens, das die Oktanzahlbestimmung im Einzylinder-Prüfmotor darstellt, eindeutig festzulegen. Versuche mit Überladung haben gezeigt, daß zwei Flugkraftstoffe mit der gleichen Oktanzahl, aber verschiedenen Inhaltstoffen, beispielsweise Paraffinen und Aromaten, ein ganz unterschiedliches Klopfverhalten im Einzylinder-Überlademotor ergaben. Man ist daher zu dem von der DVL vorgeschlagenen Überladeverfahren am BMW 132-Einzylinder-Motor übergegangen. Dieser Motor wurde aus dem BMW 132-Vollmotor entwickelt. Das Klopfverhalten wird an diesem Motor an Hand von Klopfgrenzkurven bestimmt, d. h. es wird der Ladedruck oder der Nutzdruck an der Klopfgrenze eines Kraftstoffes in Abhängigkeit von der Luftverhältniszahl $\lambda$ ermittelt.

Bekanntlich weisen die Kraftstoffe in der Nähe des stöchiometrischen Luftverhältnisses, d. h. bei der Luftverhältniszahl $\lambda = 1$, die geringste Klopffestigkeit auf. Vermagert und verfettet man das Kraftstoffluftgemisch, so läßt das Klopfen nach; das bedeutet aber eine höhere zulässige Überladung, um wieder die bei stöchiometrischem Luftverhältnis beobachtete Klopfstärke zu erhalten. Das Maß für die Klopfstärke ist dabei eine Frage des Übereinkommens. Beim DVL-Überladeverfahren am BMW 132-Einzylinder wurde die Klopfstärke zu 6—8 Klopfschlägen/Min. festgesetzt, es handelt sich also um den Klopfbeginn, allenfalls um schwaches Klopfen.

In den BVM sind auch die Untersuchungsbedingungen festgelegt, sie werden von Zeit zu Zeit den Anforderungen der Praxis erneut angeglichen. Derzeitig erfolgt die Aufnahme von Klopfgrenzkurven bei einem Verdichtungsverhältnis von 1:6,5, bei einer Ladelufttemperatur von 130° C und bei einer Betriebsdrehzahl von 1600/Min. Die Zündung wird dabei unverändert gelassen.

## Überladeanlagen für Flugkraftstoffprüfung

Die beim Technischen Prüfstand vorhandenen Prüfanlagen mit Überlademotoren wurden im Lauf der Jahre ständig vervollkommnet. Das Bestreben ging dahin, durch Vergleichsversuche eine möglichst gute Übereinstimmung

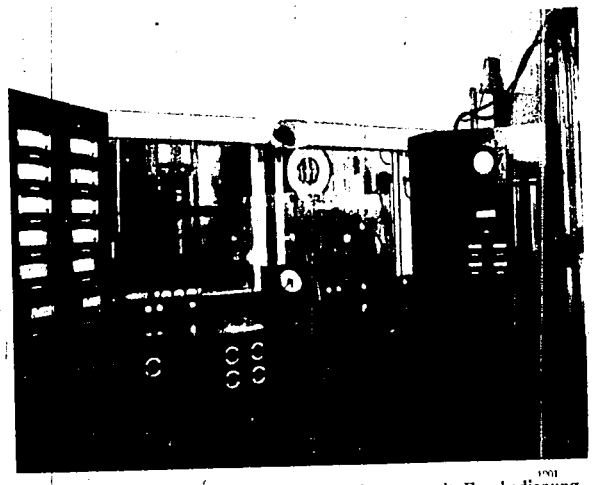


Bild 1. Schaltpult zum BMW 132-Überlademotor mit Fernbedienung

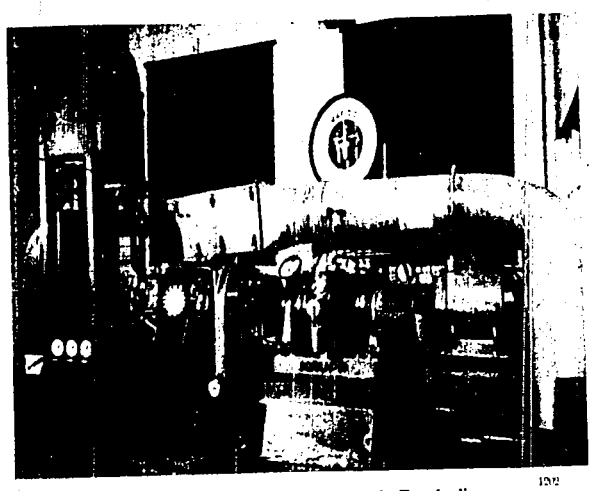


Bild 2. BMW 132-Überlademotor mit Fernbedienung

im Klopfverhalten mit anderen Prüfstellen zu erreichen. Dabei wurde festgestellt, daß die Übereinstimmung zwischen den Überlademotoren des Technischen Prüfstandes mit denen der DVL eine recht befriedigende ist.

Der Aufbau einer modernen Überladeanlage mit Fernbedienung zur Prüfung des Klopfverhaltens von Flugkraftstoffen wird in den beiden Bildern 1 u. 2 gezeigt. Der Überlademotor ist mit einer Krupp-Wasserbremse zur Leistungsmessung und einem Gleichstrommotor zum Anlassen auf einem gemeinsamen Fundament in einem besonderen Motorenraum untergebracht. Die Beobachtung und Bedienung des Motors erfolgt von einem Schaltpult des Beobachtungsraumes aus. Durch doppelte Glasfenster ist der Motorenraum vom Beobachtungsraum schalldicht abgetrennt, um das Bedienungspersonal von den Geruchs- und Lärmbelästigungen zu befreien.

Für die Zylinderkühlung des BMW 132 war, da der Flugwind bei der Prüfstandsanlage fehlt, ein besonderes Gebläse erforderlich. Die an den Kühlrippen des Zylinders erwärmte Kühlluft wird durch ein weiteres Gebläse abgesaugt. Durch Vereinigung der Kühlluftabsaugung mit der Abgasabsaugung war es möglich, ein drittes Gebläse einzusparen, da das Kühlluftabsaugegebläse gleichzeitig zur Absaugung der Abgase Verwendung findet. Außerdem konnte durch die Verdünnung der Abgase mit der Kühlluft die Abgastemperatur erheblich verringert werden. Die Gebläse werden durch Druckknopfschalter vom Schaltpult aus bedient.

Die für den Überladebetrieb erforderliche Druckluft wird aus dem Fabriknetz oder aus der eigenen zentralen Verdichteranlage entnommen. Wasserabscheider und Reiniger sorgen dafür, daß die Ladeluft wasserfrei und gereinigt in den Zylinder gelangt. Die regelbare elektrische Heizung für die Ladeluft — sie ist erforderlich, um die Temperaturverhältnisse am Lader des Motors nachzuahmen — ist in dem Dämpfungsbehälter untergebracht. Dieser hat die Aufgabe, für einen schwingungsfreien Ladeluftstrom zu sorgen. Der Ladedruck wird mit einem Druckregler eingestellt. Der Druckregler wird durch Druckknopfschalter vom Schaltpult aus betätigt. Die Kraftstoffversorgung erfolgt für die Inbetriebnahme und das Warmfahren aus einem unterirdischen Behälter von 1000 Liter Inhalt. Aus diesem wird der Kraftstoff mit einer elektrischen Kraftstoffpumpe zu einem Fallbehälter von 25 Liter Inhalt mit selbsttätiger Füllvorrichtung gefördert. Diese vom Elektrobetrieb Oppau entwickelte Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einem Metallschwimmer und zwei am Benzinstandglas des Behälters angebrachten elektromagnetischen Feldern. Bei der Änderung des Benzinstandes tritt der Schwimmer in eines der beiden Felder, wodurch über ein Relais die elektrische Förderpumpe zu- oder abgeschaltet wird. Für die Aufnahme der zu untersuchenden Kraftstoffproben sind drei weitere Kraftstoffbehälter vorhanden.

Der Schmierstoff wird aus einem Schmierstoffbehälter mit Heizkörper und Kühlschlange durch die BMW-Schmierstoffpumpe am Motor dem Schmierstoffkreislauf zugeführt. Der Schmierstoff kann also einerseits geheizt, andererseits auch bei gleichzeitiger Abschaltung der Heizung gekühlt werden, um jede gewünschte Schmierstofftemperatur einstellen zu können.

Das im Beobachtungsraum untergebrachte Schaltpult ist aus Stahlblechen zusammengeschweißt und besteht aus einer Tischplatte und zwei Seitentürmen. Auf der Tischplatte sind vorwiegend die Verstell- und Schaltorgane für Einspritzpumpe, Ladeluftdrossel, Zündzeitpunkt, Wasserbremse, Gebläse-Motoren usw., an den beiden Seitentürmen die Meß- und Anzeigeinstrumente für Ladeluft, Kühlluft, Abgas-, Schmierstoff-, Zylindertemperaturen usw. angeordnet. Der Entwurf des Schaltpultes und die Ausführung stammt vom Technischen Prüfstand. Eine ausführliche Beschreibung des Schaltpultes würde im Rahmen dieses Aufsatzes zu weit führen.

## Durchführung der Überladbarkeitsprüfung von Flugkraftstoffen

Die Erfahrung, daß auf die Einhaltung der Untersuchungsbedingungen größte Sorgfalt zu legen ist, um gut wiederholbare und vergleichbare Klopfgrenzkurven zu erhalten, wurde bei den Neuanlagen des Technischen Prüf-

...reinigung der Kühlluftabsaugung mit ...ung war es möglich, ein drittes Gebläse einzusparen, da das Kühlluftabsaugegebläse gleichzeitig zur Absaugung der Abgase Verwendung findet. Außerdem konnte durch die Verdünnung der Abgase mit der Kühlluft die Abgastemperatur erheblich verringert werden. Die Gebläse werden durch Druckknopfschalter vom Schaltpult aus bedient.

Die für den Überladebetrieb erforderliche Druckluft wird aus dem Fabriknetz oder aus der eigenen zentralen Verdichteranlage entnommen. Wasserabscheider und ...-Reiniger sorgen dafür, daß die Ladeluft wasserfrei und ... Zylinder gelangt. Die regelbare elek... für die Ladeluft — sie ist erforderlich, ...urverhältnisse am Lader des Motors ... ist in dem Dämpfungsbehälter unter... hat die Aufgabe, für einen schwingungs... ...rom zu sorgen. Der Ladedruck wird mit ... einem Druckregler eingestellt. Der Druckregler wird durch Druckknopfschalter vom Schaltpult aus betätigt. Die Kraftstoffversorgung erfolgt für die Inbetriebnahme und das Warmfahren aus einem unterirdischen Behälter von 1000 Liter Inhalt. Aus diesem wird der Kraftstoff mit einer elektrischen Kraftstoffpumpe zu einem Fallbehälter von 25 Liter Inhalt mit selbsttätiger Füllvorrichtung gefördert. Diese vom Elektrobetrieb Oppau entwickelte Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einem Metallschwimmer und zwei am Benzinstandglas des Behälters angebrachten elektromagnetischen Feldern. Bei der Änderung des Benzinstandes tritt der Schwimmer in eines der Felder, wodurch über ein Relais die elektrische Pumpe ein- oder abgeschaltet wird. Für die Aufnahme der zu untersuchenden Kraftstoffproben sind drei Kraftstoffbehälter vorhanden.

...erstoff wird aus einem Schmierstoffbehälter mit Heizkörper und Kühlschlange durch die Brenn... Schmierstoffpumpe am Motor dem Schmierstoffkreislauf zugeführt. Der Schmierstoff kann also einerseits geheizt, andererseits auch bei gleichzeitiger Abschaltung der Heizung gekühlt werden, um jede gewünschte Schmierstofftemperatur einstellen zu können.

Das im Beobachtungsraum untergebrachte Schaltpult ist aus Stahlblechen zusammengeschweißt und besteht aus einer Tischplatte und zwei Seitentürmen. Auf der Tischplatte sind vorwiegend die Verstell- und Schalt... Einspritzpumpe, Ladeluftdrossel, Zündzeit... ...bremse, Gebläse-Motoren usw., an der Beh... ...en die Meß- und Anzeigeinstrumente für ...luft, Abgas-, Schmierstoff-, Zylindertempe... ...angeordnet. Der Entwurf des Schaltpultes ...ührung stammt vom Technischen Prüfstand. ...rliche Beschreibung des Schaltpultes würde im Rahmen dieses Aufsatzes zu weit führen.

## Durchführung der Überladbarkeitsprüfung von Flugkraftstoffen

Die Erfahrung, daß auf die Einhaltung der Untersuchungsbedingungen größte Sorgfalt zu legen ist, um gut wiederholbare und vergleichbare Klopfgrenzkurven zu erhalten, wurde bei den Neuanlagen des Technischen Prüf-



standes weitgehend berücksichtigt. Die vorgeschriebenen 6—10 Klopfschläge/Min. werden, da sie außerhalb des Motorenraumes nicht mehr abgehört werden können, durch ein vom Technischen Prüfstand entwickeltes akustisch-optisches Klopfmeßgerät beobachtet. Durch das Kraftstoff-Klopfen werden im Motorgehäuse Schwingungen (Körperschall) erzeugt, die zur Klopfanzeige herangezogen werden. Durch einen am Motor angebrachten Geber wird es möglich, die mechanischen Schwingungen in elektrische zu überführen. In Betracht kommen elektromagnetische und Kristallgeber. Die elektrischen Schwingungen werden selektiv verstärkt, so daß die Klopfschläge möglichst nur noch allein auftreten. Sie können dann auf dem Braunschen Rohr, wie beim Piezo-Quarzindikator, sichtbar gemacht oder mit einem Lautsprecher abgehört werden.

Um das Überladeverfahren zu vereinfachen, und um Fehlerquellen, die durch die Zündung hervorgerufen werden könnten, auszuschalten, wird grundsätzlich mit unveränderter Zündung gefahren.

Bei der Untersuchung einer Kraftstoffprobe auf Klopfverhalten im Überlademotor werden folgende Werte bestimmt bzw. beobachtet und im Versuchsprotokoll eingetragen:

1. Belastung an der Wasserbremse.
2. Ladedruck am Drehkolbengasmesser und vor der Ladeluftdrossel.
3. Die Stoppzeit für 250 cm³ Kraftstoff und gleichzeitig die entsprechende Anzahl der Umdrehungen des Zählwerks am Drehkolbengasmesser (zur Feststellung des Luftverbrauchs für 250 cm³ Kraftstoff).
4. Die Ladelufttemperatur am Drehkolbengasmesser.
5. Die Zylinderkopftemperatur.
6. Die Zündkerzentemperatur (Auslaßkerze).
7. Die Abgastemperatur.

Bei der üblichen Auftragung des mittleren Nutzdrucks in kg/cm² in Abhängigkeit von der Luftverhältniszahl $\lambda$ erfolgt die Berechnung von $\lambda$ nach der Gleichung:

$$\lambda = \frac{P_L \cdot z_K}{R \cdot T_L \cdot z_L \cdot 250 \cdot \gamma_B \cdot L_{theor.}}$$

Dabei bedeutet:

$z_L$ = Stoppzeit für 1 m³ Luft,

$P_L$ = abs. Ladedruck, gemessen am Drehkolbengasmesser,

$T_L$ = abs. Temperatur der Ladeluft, gemessen am Drehkolbengasmesser,

$R$ = Gaskonstante,

$z_K$ = Stoppzeit für 250 cm³ Kraftstoff,

$\gamma_B$ = spez. Gewicht des Kraftstoffs,

$L_{theor.}$ = theor. Luftbedarf des Kraftstoffs.

Für eine Versuchsreihe sind die Werte R, $T_L$, $\gamma_B$ und $L_{theor.}$ unveränderlich. Die Wichte des Kraftstoffs wird mit einem Aräometer gespindelt. Der theoretische Luftbedarf wird aus dem h/c-Verhältnis errechnet, wobei die h- und c-Werte vorher analytisch bestimmt sein müssen.

Die obige Gleichung läßt sich noch vereinfachen. Führt man nämlich die Bestimmung des Verbrauchs an Kraftstoff und Ladeluft gleichzeitig in einer einzigen Messung durch, so kommen die Stoppzeiten $z_K$ und $z_L$ in Fortfall, und es ergibt sich die einfachere Beziehung

$$\lambda = C \cdot x \cdot P_L$$

$x$ = Anzahl der Umdrehungen am Drehkolbengasmesser für 250 cm³ Kraftstoffverbrauch

$P_L$ = absoluter Ladedruck

$$C = \frac{0{,}00452}{\gamma_B \cdot T_L \cdot L_{theor.}}$$

Die Konstante C wird für jede Kraftstoffprobe einmal bestimmt. Sie enthält den theoretischen Luftbedarf des Kraftstoffs, seine Wichte und die absolute Temperatur der Ladeluft.

Nach diesem vereinfachten Verfahren lassen sich in kürzester Zeit Klopfgrenzkurven, Nutzdruck in Abhängigkeit vom Luftverhältnis, aufnehmen. Benötigt werden dafür lediglich der Nutzdruck in at, der absolute Ladedruck und die Anzahl der Umdrehungen am Drehkolbengasmesser (Luftverbrauch für 250 cm³ Kraftstoff).

## Beurteilung von Flugkraftstoffen an Hand der Überladekurven

Es war eingangs gezeigt worden, daß bei Flugkraftstoffen die Oktanzahl für die Beurteilung des Klopfverhaltens bei Überladung nicht ausreicht. In Bild 3 sind die

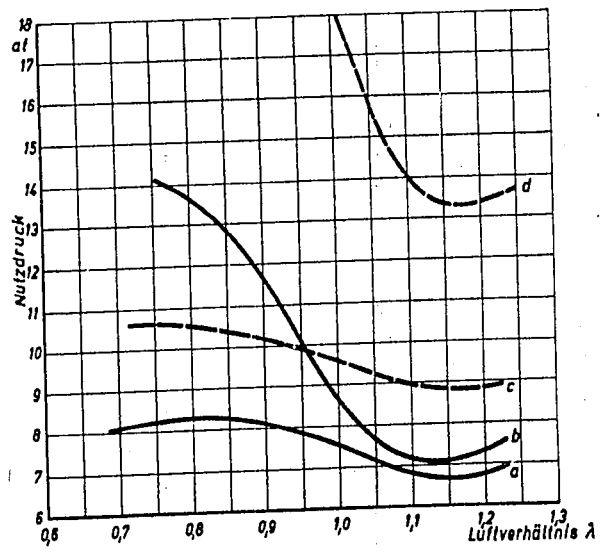



Bild 3. Klopfgrenzkurven von Flugkraftstoffen gleicher Oktanzahl

a: 42 % Z 1 + 58 % JG 7 } Motor-Oktanzahl = 87
b: 56,5 % Benzol + 43,5 % JG 7

c: 59,5 % Z 1 + 40,5 % JG 7 } Motor-Oktanzahl = 94
d: 77,5 % Benzol + 22,5 % JG 7

Bemerkung: Bleigehalt = 0,1 vol % B. T. A.

Klopfgrenzkurven von zwei Kraftstoffen mit der Oktanzahl 87, der eine aus 42% Z 1*) und 58% IG 7*), der andere aus 56,5% Benzol und 43,5% IG 7 bestehend, und zwei weiteren Kraftstoffen von der Oktanzahl 94, der eine aus 59,5% Z 1 und 40,5% IG 7 und der andere aus 77,5% Bo. und 22,5% IG 7 zusammengesetzt, wiedergegeben. Danach liefern die vier untersuchten Kraftstoffe stark voneinander abweichende Klopfgrenzkurven, obwohl je zwei die gleiche Motor-Oktanzahl aufweisen. Der Unterschied ist nicht nur im Minimum der Klopfgrenzkurven, sondern auch in der Steilheit vorhanden.

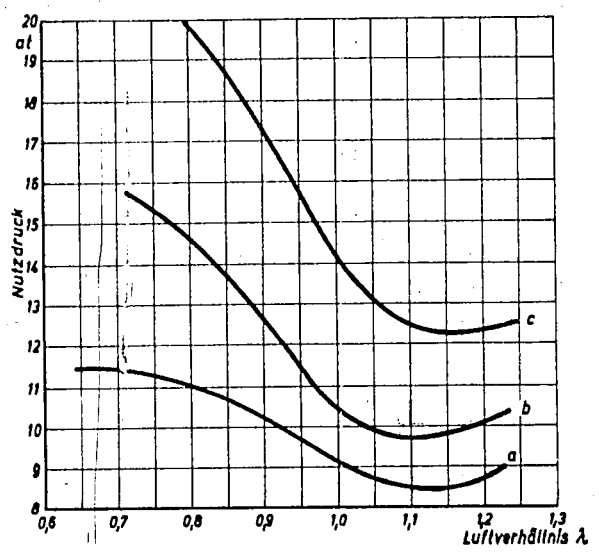



Bild 4. Änderung der Klopfgrenzkurven bei verschiedenen Benzolzusätzen zum Grundbenzin
a: Grundbenzin
b: 30% Benzol + 70% Grundbenzin
c: 60% Benzol + 40% Grundbenzin

Interessant ist auch die Änderung des Klopfgrenzkurvenverlaufs, wenn man einem Grundbenzin einen anderen Kraftstoff, in diesem Fall Benzol, in verschiedenem Mischungsverhältnis zusetzt, wie dies im Bild 4 geschehen ist. Das Minimum der Klopfgrenzkurve verlagert sich nach oben, d. h. es tritt eine Verbesserung im Klopfverhalten ein, außerdem verlaufen die Klopfgrenzkurven der Mischungen steiler als die des Grundbenzins.

Unter den vielen Beispielen, die erkennen lassen, wie sich die Klopfgrenzkurven eines Flugkraftstoffes ändern, wenn man die motorischen Bedingungen, beispielsweise die Drehzahl, das Verdichtungsverhältnis, die Zündung usw., verändert, soll nur eines herausgegriffen werden, das den Einfluß der Änderung der Ladelufttemperatur auf das Klopfverhalten von ein und derselben Kraftstoffprobe zeigt. Die beiden Klopfgrenzkurven wurden bei 80 und 130° C Ladelufttemperatur aufgenommen (Bild 5). Man erkennt, wie das Klopfverhalten verschlechtert wird, wenn man die Ladelufttemperatur von 80 auf 130° C erhöht.

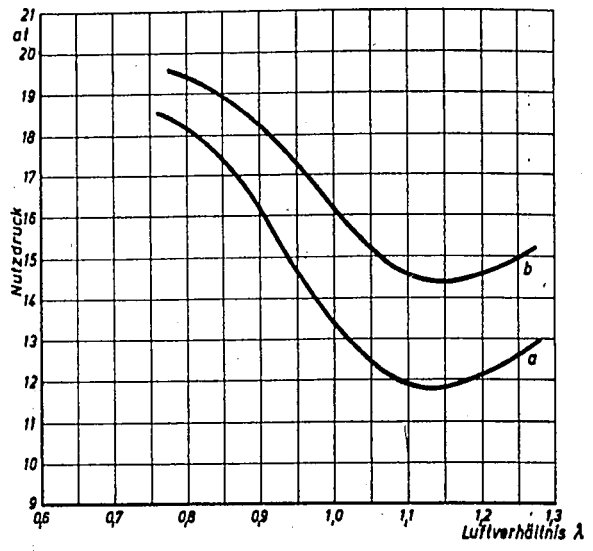


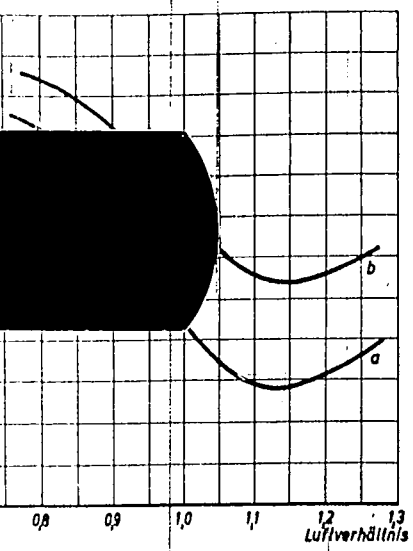

Bild 5. Einfluß der Ladelufttemperatur auf den Verlauf der Klopfgrenzkurven
a: Ladelufttemperatur 130° C
b: Ladelufttemperatur 80° C

Mit Hilfe der am Überlademotor ermittelten Klopfgrenzkurven ist es also möglich, im Voraus zu beurteilen, wie sich ein Flugkraftstoff im Motor verhalten dürfte, wenn die eine oder die andere Untersuchungsbedingung abgeändert wird.

*) Hochklopffeste und wenig klopffeste Unterbezugskraftstoffe bei der Oktanzahlbestimmung.

serung im Klopfver-
lopfgrenzkurven der
lbenzins.

vielen Beispielen, die erkennen lassen, wie
grenzkurven eines Flugkraftstoffes ändern,
motorischen Bedingungen, beispielsweise




nfluß der Ladelufttemperatur auf den Verlauf
der Klopfgrenzkurven
130° C
0° C

hältnis, die Zündung
ausgegriffen werden,
adelufttemperatur auf
rselben Kraftstoffprobe
den Klopfgrenzkurven wurden bei 80 und
fttemperatur aufgenommen (Bild 5). Man er-
s Klopfverhalten verschlechtert wird, wenn
lufttemperatur von 80 auf 130° C erhöht.

der am Überlademotor ermittelten Klopf-
ist es also möglich, im Voraus zu beurteilen,
Flugkraftstoff im Motor verhalten dürfte,
e oder die andere Untersuchungsbedingung
ird.



# Über elektrische Messungen am Technischen Prüfstand Oppau

Von Dr. E. SCHUCH

## Einleitung

Motorische Untersuchungen sind heutzutage ohne die elektrische Meßtechnik kaum noch denkbar. Diese Entwicklung wurde sowohl von der Motoren- als auch von der Kraftstoffseite veranlaßt und gefördert. Nur mit Hilfe der elektrischen Meßtechnik war es möglich, tiefer in das Wesen der motorischen Verbrennung einzudringen und so die Entwicklung vorwärts zu treiben.

## Druckmessungen

Bei dem Übergang von langsam zu schnellaufenden Verbrennungsmaschinen erwiesen sich die anfänglich benutzten Methoden zur Verfolgung des Verbrennungsablaufs als immer unzulänglicher. Vor allem zeigte sich, daß die mechanischen Indikatoren infolge ihrer Trägheit nicht mehr die wahren Verhältnisse im Zylinder wiedergeben. Alle Bemühungen waren daher darauf gerichtet, einen brauchbaren, trägheitsfreien Indikator zu entwickeln. Von den vielen möglichen und wohl auch bereits verwendeten Verfahren hat sich in den letzten Jahren, besonders in Deutschland, das piezoelektrische Verfahren immer mehr durchgesetzt. Auch der Techn. Prüfstand hat sich frühzeitig an dessen Entwicklung beteiligt und schon seit einer Reihe von Jahren selbstgebaute Indikatoren in Betrieb genommen. Heute ist eine gründliche Untersuchung an Verbrennungsmaschinen ohne den piezoelektrischen Indikator nicht mehr denkbar.

Das genannte Verfahren basiert auf dem sogenannten piezoelektrischen Effekt vieler Kristalle, wie z. B. Quarz, Seignettesalz, Turmalin usw., der sich darin äußert, daß diese Kristalle bei Druck eine elektrische Ladung zu liefern imstande sind. Für Druckmessungen an Verbrennungsmaschinen wird heute ausschließlich der Quarz wegen seiner mechanischen und chemischen Widerstandsfähigkeit benutzt. Der Quarz kristallisiert bekanntlich in hexagonalen Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. Die Verbindungen je zweier gegenüber liegender Kanten stellen seine elektrischen Achsen dar. Schneidet man nun aus dem Quarz Platten, deren Normalen mit den elektrischen Achsen zusammenfallen, so entstehen bei Druck auf die Begrenzungsflächen elektrische Ladungen, die proportional dem Druck sind. Obwohl die Ladungen sehr klein sind, so genügen sie doch bei kleiner Kapazität und extrem guter Isolation Spannungen von 0,1 und mehr Volt hervorzurufen. Diese geringen Spannungen können nun mittels eines Gleichstromverstärkers verstärkt und zum Aussteuern einer Braunschen Röhre benutzt werden. Die grundsätzliche Schaltung zeigt das Bild 1. Hervorzuheben ist hierbei die Eingangsröhre, eine sogenannte Elektrometerröhre, die in Raumladeschaltung die erforderliche hohe Isolation des Eingangsgitters aufweist. Bei einwandfreier Konstruktion der Quarzkammer, d. h. der Vorrichtung, in der die Druckquarze eingebaut sind, und richtigem Aufbau des Verstärkers erhält man so Ausschläge, die dem in der Verbrennungsmaschine herrschenden Druck proportional sind.

Um nun Diagramme zu erhalten, muß man den Elektronenstrahl der Braun'schen Röhre seitlich ablenken, oder man muß die Ausschläge auf einer mit lichtempfindlichem Papier bespannten Trommel aufnehmen. Zur reinen Beobachtung ist ersteres vorteilhafter. Man benutzt dazu allgemein sogenannte Kippschwinggeräte, die jedoch nur sehr schwer für längere Zeit völlig synchron mit dem interessierenden Vorgang zu halten sind. Um einwandfrei stehende Bilder zu erhalten, wurden daher vom Techn. Prüfstand besondere Ablenkgeräte entwickelt. Aufbau

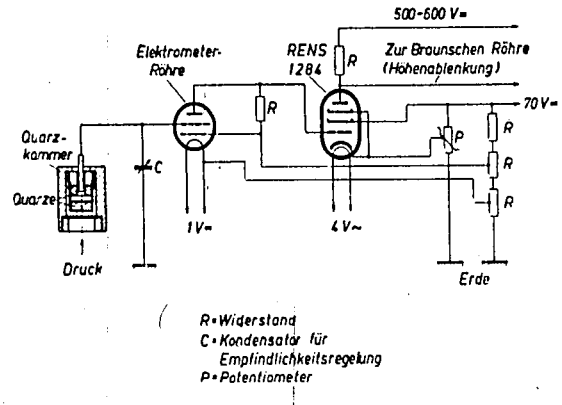



Bild 1. Grundsätzliches Schaltbild des Gleichstrom-Verstärkers vom Piezo-Indikator

und Wirkungsweise dieser Geräte geht aus den Bildern 2 und 3 hervor. Ersteres gestattet Druck-Kurbelwinkel- und damit Druck-Zeit-Diagramme herzustellen, während letzteres Druckkolbenweg-Diagramme darzustellen erlaubt. Zu diesem Zwecke müssen die Ablenkgeräte mit der in Betracht kommenden Maschine gekuppelt werden, so daß sie auch bei schwankender Drehzahl immer stehende Diagramme liefern. Das erste Gerät, das sogenannte Seitenablenkgerät, besteht aus einem Widerstandsring, der aus einer schlecht leitenden Flüssigkeit im Innern einer rotierenden Scheibe besteht. Diesem Widerstand wird über zwei Schleifringe eine Spannung zugeführt und die schwankende Spannung zwischen einer dieser Zuführungen und einer in den Flüssigkeitsring ein-

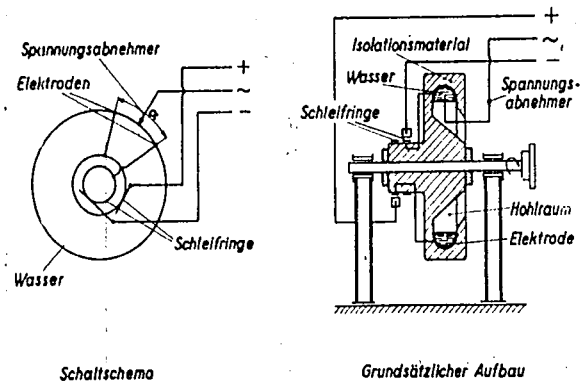



Bild 2. Kurbelwinkel-Ablenkgerät

tauchenden Elektrode abgenommen. Bei Einhaltung bestimmter Betriebsbedingungen liefert dieses Ablenkgerät eine sehr gute zeitproportionale Spannung (s. Kurve Bild 4). Das Kolbenweg-Ablenkgerät besteht aus einer Flüssigkeitsplatte der in dem Bilde angegebenen Form. In die Flüssigkeit taucht wieder ein Finger, der auf einer rotierenden Scheibe sitzt. Die Zuführung der Spannung erfolgt längs der angedeuteten Elektroden, während die schwankende Spannung zwischen einer dieser Elektroden und dem Finger abgegriffen wird. Bild 4 gibt die erhaltene Spannungskurve wieder. Von diesen Ablenkgeräten hat allerdings nur das Seitenablenkgerät größere Bedeutung, da allgemein das Druck-Zeit-Diagramm wesentlich aufschlußreicher ist als das Druck-Kolbenweg-Diagramm.

Gerade die Entwicklung der Ablenkgeräte machte erst die Verwendung der Braunschen Röhre besonders angenehm; war doch dadurch das Diagramm für die Beobachtung erst richtig zugänglich. Das Seitenablenkgerät erlaubt, die interessierenden Vorgänge bei vollständigem Synchronismus weit auseinander zu ziehen, sodaß genaue Messungen direkt auf der Braunschen Röhre vorgenommen werden können. Das war besonders bei der Entwicklung der Zündverzugsmessung am I.G.-Prüfdiesel von ausschlaggebender Bedeutung Die dabei vorzunehmende Streckenmessung auf dem Röhrenschirm wird dadurch erleichtert, daß man sich gewisse Marken in das Diagramm einstreut. Über die mit Hilfe dieses Indikators durchgeführte Cetanzahlbestimmung nach der Methode des konstanten Zündverzugs wird in einem besonderen

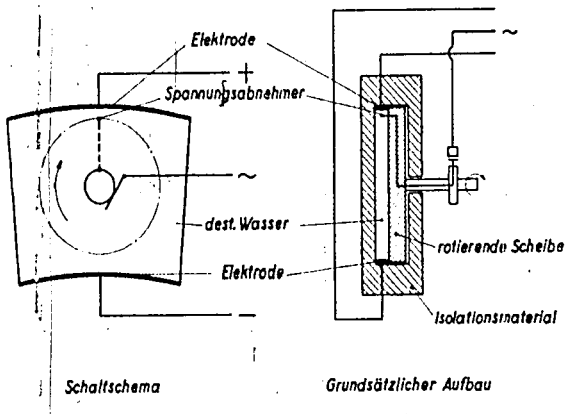



Bild 3. Kolbenweg-Ablenkgerät

Aufsatz berichtet, sodaß sich hier ein Eingehen erübrigt. Wohl war im Entwicklungsstadium die Anwendung des Piezoindikators im Techn. Prüfstand im wesentlichen auf die Zündverzugsmessung beschränkt; doch wurden längst die Vorteile des Piezo-Verfahrens erkannt und der Indikator auch an anderen Maschinen zur Beobachtung des Verbrennungsablaufs, zur Einstellung der günstigsten Betriebsbedingungen und zur Druckermittlung u. a. verwendet. Durch die Verwendung der Ablenkgeräte erübrigt es sich meist Fotoaufnahmen zu machen, doch sind sie jetzt leicht mit jeder Kleinbildkamera möglich, was gegenüber den sonst erforderlichen Trommelaufnahmen äußerst angenehm ist. Zwei solcher Druckdiagramme zeigt Bild 5.

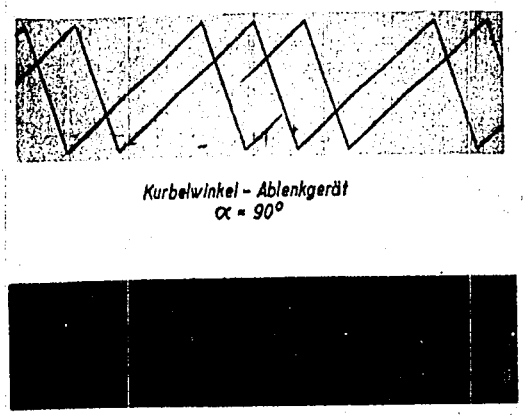



Bild 4. Spannungs-Zeit-Kurven für die Ablenkgeräte

## II. Messungen des Flammenverlaufs

Wenn auch die Kenntnis des Druckverlaufs für viele Untersuchungsfälle ausreichend ist, so interessiert doch bisweilen auch der Verlauf der Flammenausbildung. Hierzu ist am besten der Fotozellen-Indikator geeignet. Dabei dient als lichtaufnehmendes Organ die Fotozelle. Naturgemäß werden daher hier nur die Zonen des Brennraumes erfaßt, deren Strahlen zur Zelle gelangen können. Die Fotostromschwankungen bei Schwankungen des einfallenden Lichtstroms rufen über einen Widerstand Spannungsschwankungen hervor, die über einen Gleichstromverstärker verstärkt zur Aussteuerung des Elektrodenstrahls einer Braunschen Röhre benutzt werden können. In Verbindung mit dem oben erwähnten Seitenablenkgerät können dann stehende Diagramme erzeugt werden.

Im Gegensatz zum piezo-elektrischen Indikator wurde dieser Indikator weniger für Reihenuntersuchungen als vielmehr für Aufgaben der Forschung gebaut.

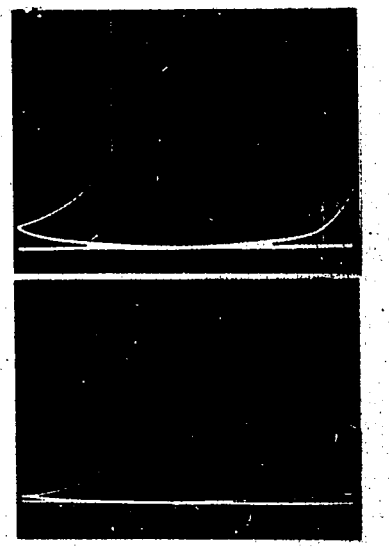
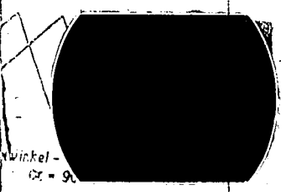
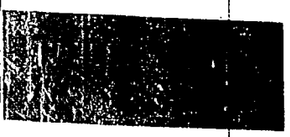
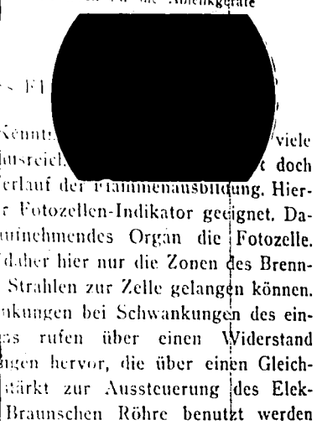
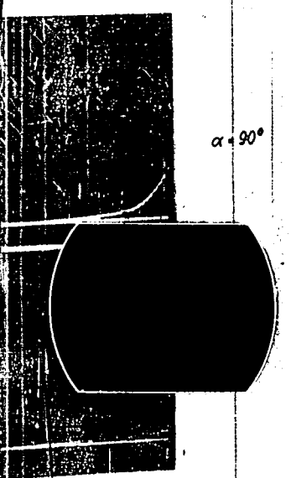



Bild 5. Druck-Zeitdiagramme für Viertakt-Dieselmotoren Länge der Grundlinie 90° und 180°Kw.











### III. Messungen an Einspritzdüsen

Baut man in die Flüssigkeitsleitung zur Einspritzdüse eine Quarzkammer, so kann man mittels des piezoelektrischen Indikators den Druckverlauf verfolgen. Man erkennt so, daß der Druck bisweilen sehr stark während einer Einspritzung schwankt (Bild 6) und nur selten einen ganz glatten Verlauf besitzt. Man kann daher nur schwer eine Aussage über die Bewegung der Düsennadel machen, obgleich diese ja in der Hauptsache interessiert; kann doch die Einspritzung nur bei angehobener Düsennadel erfolgen.

Die Bewegung der Düsennadel ist am einfachsten mittels Fotozelle zu verfolgen. Zu diesem Zwecke läßt man die Düsennadelstrahlen auf eine Zelle fallenden Lichtstrom steuern. Dieser schwankende Lichtstrom ergibt über einen Widerstand Spannungsschwankungen, die wieder mittels Gleichstromverstärkers verstärkt auf eine Braun'sche Röhre gegeben werden. Die Apparatur, die auf die Düse aufgebaut wird, zeichnet sich durch ihre besondere Einfachheit aus und ist da, wo die Erschütterungen nicht allzu groß sind, gut verwendbar.

Da jedoch an Motoren, besonders an Flugmotoren, die Einspritzdüse sehr starken Erschütterungen ausgesetzt ist, wurde noch eine andere äußerst robuste Anordnung entwickelt. Sie beruht auf dem sogenannten Trägerfrequenzverfahren. Dabei wird die Düsennadel an ihrem rückwärtigen Ende durch einen Metallstab besonderer Form verlängert, der einerseits in einen Isolationskörper eintaucht, auf dem sich drei kleine Spulen befinden. Die beiden äußeren sind gegeneinander geschaltet und dienen als Senderspulen, während die mittlere als Empfängerspule dient. Auf die ersteren wird nun eine Spannung sehr hoher Frequenz gegeben, die in einem besonderen Röhrensender erzeugt wird und die sehr groß gegenüber der Frequenz der schnellsten auftretenden Hubbewegung ist. Durch die Gegeneinanderschaltung der äußeren Spulen wird bei richtiger Stellung des eintauchenden Metallstabes in der mittleren Spule dann keine oder nur eine kleine Spannung induziert. Bewegt sich nun die Düsennadel aus ihrer Nullstellung heraus, so wird der Einfluß der einen Spule verstärkt, während der der anderen geschwächt wird. Infolgedessen entsteht in der mittleren Spule eine entsprechende Spannung. Diese wird nun verstärkt und dann gleichgerichtet und die hohen Frequenzen ausgesiebt. Die so entstehende Gleichspannung, der nur noch ein der Hubbewegung der Düsennadel entsprechender schwankender Anteil überlagert ist, wird auf eine Gleichstromverstärkerstufe gegeben und so eine Braun'sche Röhre ausgesteuert (Bild 7).

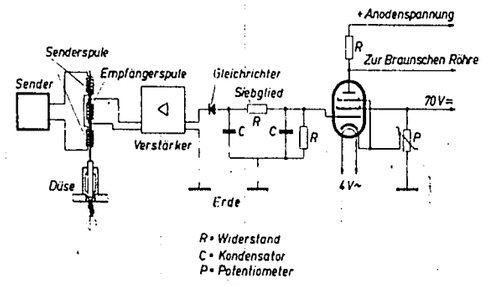



Bild 7. Schaltbild für Düsennadelhubgerät

Die Verwendbarkeit der Anordnung hängt nur davon ab, wie stabil man die Sender- und Empfangsspulen auf der Düse anbringen kann. Die Empfindlichkeit der Anordnung ist sehr groß. Für 0,1 mm Hubbewegung läßt sich leicht 30 mm Ausschlag und mehr am Braunschen Rohr hervorrufen. Diese Empfindlichkeit wird jedoch allgemein bei der Düsennadel nicht benötigt. Infolge seines Aufbaues ist das Gerät auch ohne weiteres für statische Messungen verwendbar.

Bild 8 bringt ein Beispiel der Düsennadelbewegung für eine Lochdüse bei Einspritzen der normalen Flüssigkeitsmenge.

### IV. Stroboskopische Betrachtung von Einspritzvorgängen

Die Feststellung des Düsennadelhubs gibt zwar guten Aufschluß über den Verlauf der Einspritzung, sie läßt jedoch keinen Schluß über die Güte der Zerstäubung zu, die ja für die Verbrennung im Motor von so weitest-

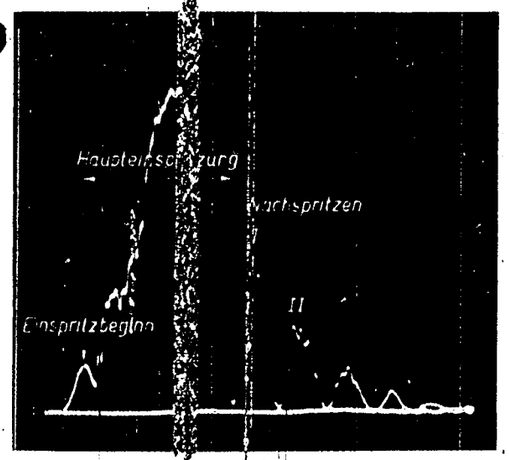



Bild 6. Druckverlauf in der Zuleitung zur Einspritzdüse
Infolge großer Einspritzmenge erfolgt mehrmaliges Einspritzen, das sog. Nachspritzen ist in Bilde an den mehrmaligen Druckanstiegen erkennbar

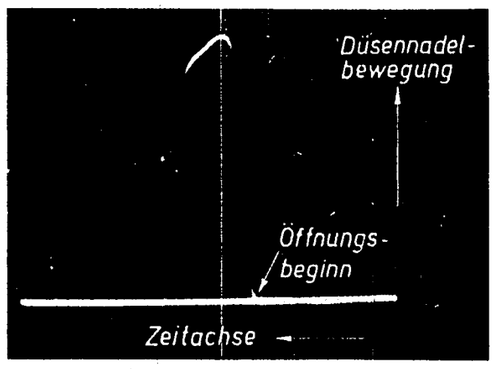



Bild 8. Düsennadelbewegung für eine Lochdüse bei Einspritzen der normalen Flüssigkeitsmenge

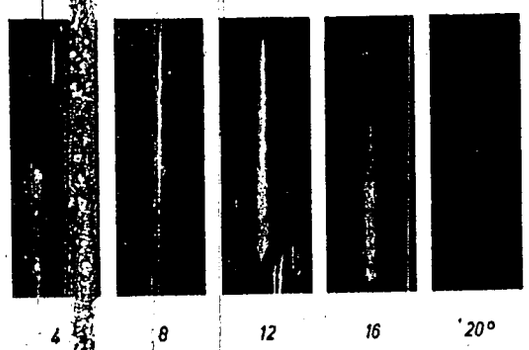



Bild 9. Einspritzen einer Nadeldüse für Gasöl bei normaler Einspritzmenge.
(Aufnahmen bei verschiedenen Pumpenwinkeln nach Einspritzbeginn)

gehender Bedeutung ist. Erst die stroboskopische Betrachtung des Einspritzvorganges ermöglicht eine Aussage darüber. Für diesen Zweck sind Lichtblitze von außerordentlich kurzer Dauer ($10^{-6}$ sek) nötig, die sich nur durch Funkenüberschläge erzeugen lassen. Dafür wurde ein besonderes Stroboskop entwickelt, bei dem die Hochspannung mittels eines großen Röntgen-Induktors erzeugt wird. Die Unterbrechung des Primärstromes erfolgt durch einen besonders für diesen Zweck gebauten Quecksilber-Unterbrecher, der synchron bei jeder Einspritzung unterbricht und bei dem der Zeitpunkt der Unterbrechung gegenüber dem Einspritzbeginn verstellbar ist. Der Einspritzstrahl kann also abgetastet werden. Wenn auch der Einsatz des Funkens infolge des einfachen Aufbaues der Anlage nicht immer ganz gleichmäßig ist, so läßt sich doch sehr gut die Einspritzung und die Strahlzerstäubung beobachten und fotografisch erfassen, wie die Bilder 9, 10 und 11 zeigen.

## V. Klopfmessungen

Beobachtet man das Druckdiagramm eines Otto-Motors, so stellt man bisweilen starke Schwingungen höherer Frequenz fest, die nach der Explosion einsetzen und dem Druckverlauf überlagert sind. Der Fachmann kann daran erkennen, daß seine Maschine klopft. Jedoch ist diese Methode nicht allzu empfindlich. Daher erhob sich die Forderung nach besseren Methoden. Es sind nun zwei Fälle zu unterscheiden: In dem einen Fall klopft die Maschine dauernd, d. h. bei jeder Explosion, im anderen treten in unregelmäßigen Abständen vereinzelte Klopfschläge auf.

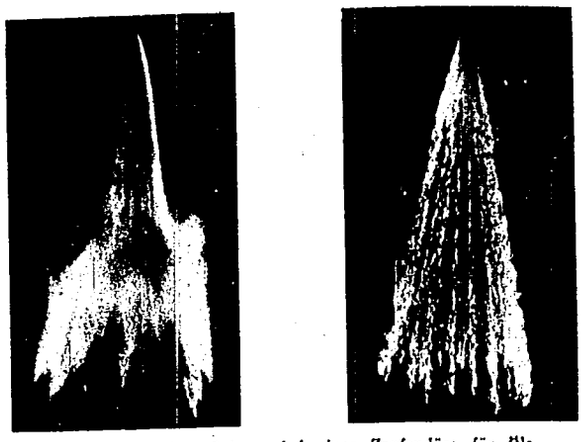




Bild 11. Strahlzerstäubung bei einer Zapfendüse für Öle verschiedener Viskosität
a) Gasöl, Viskosität 3,14 cSt bei 20°, Wichte 0,811 bei 20° (links)
b) Eismaschinenöl, Viskosität 37,6 cSt bei 20°, Wichte 0,833 bei 20° (rechts)

Da in einem später erscheinenden Aufsatz ausführlicher über Klopfmessungen berichtet werden soll, so seien hier nur die Meßmethoden kurz angegeben.

Bei ständigem Klopfen siebt man die im Druckdiagramm erhaltenen Klopfschwingungen aus, verstärkt sie und läßt sie dann auf eine sehr träge Meßvorrichtung arbeiten. Ein Zeigeranschlag gibt sodann die mittlere Klopfstärke an..

Bei seltenerem Klopfen ist die Aufgabenstellung anders; es ist hier nicht die mittlere Klopfstärke zu ermitteln, sondern nur der Klopfbeginn. In diesem Maschinenzustand treten einzelne harte Klopfschläge auf, während die Maschine allgemein nicht klopft. An sich läßt sich dieser Klopfbeginn auch mit dem oben angegebenen Verfahren erfassen. Doch ist hier die Benutzung einer Bohrung am Zylinderkopf meist unerwünscht. Man zieht deshalb lieber die indirekten Wirkungen des Klopfschlages heran: Die Körperschwingungen, die mittels eines besonderen Gebers in elektrische Schwingungen umgeformt werden. Auch hier wird Aussiebung der nicht erwünschten Frequenzen und Verstärkung vorgenommen; die Wahrnehmung der einzelnen Klopfstöße kann dann optisch zum Beispiel durch eine Braun'sche Röhre oder eine Glimmlampe oder durch ein wenig gedämpftes Zeigerinstrument oder akustisch mittels eines Lautsprechers oder einer Glocke erfolgen.

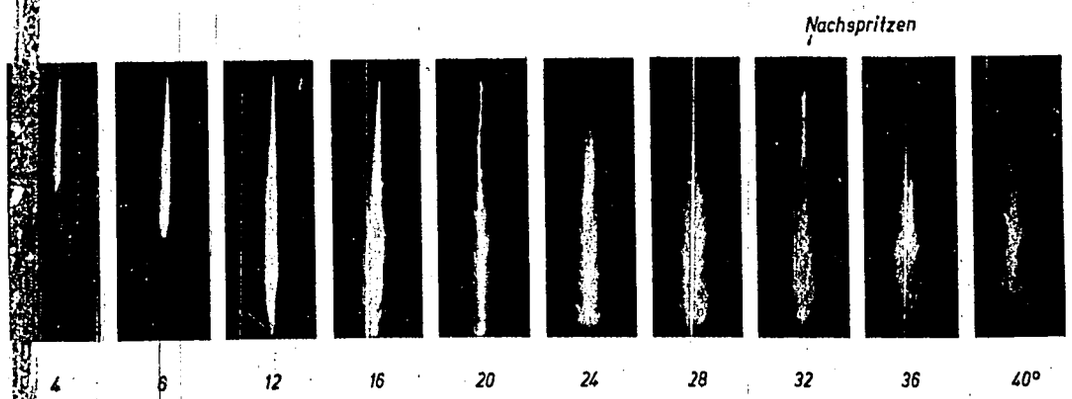



Bild 10. Nachspritzen bei einer Nadeldüse für Gasöl Einspritzmenge wesentlich gesteigert
(Aufnahmen bei verschiedenen Pumpenwinkeln nach Einspritzbeginn)

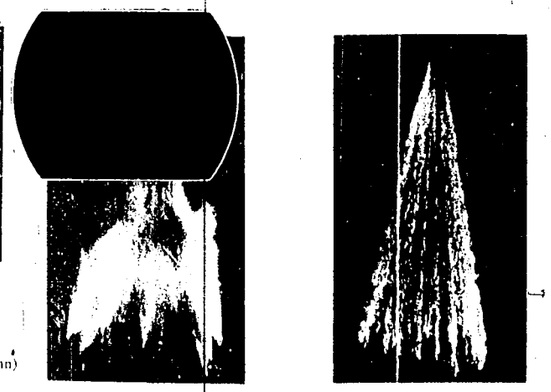


Bild 11. Strahlzerstäubung bei einer Zapfendüse für Öle verschiedener Viskosität
.14 cSt bei 20°, Wichte 0,811 bei 20° (links)
zität 37,6 cSt bei 20°, Wichte 0,833 bei 20° (rechts)

...er erscheinenden Aufsatz ausführ-
...sungen berichtet werden soll, so
...ßmethoden kurz angegeben.

Bei ständigem Klopfen siebt man die im Druckdiagramm erhaltenen Klopfschwingungen aus, verstärkt sie und läßt sie dann auf eine sehr träge Meßvorrichtung arbeiten. Ein Zeigeranschlag gibt sodann die mittlere Klopfstärke an.

Bei seltenerem Klopfen ist die Aufgabenstellung anders; es ist hier nicht die mittlere Klopfstärke zu ermitteln, sondern nur der Klopfbeginn. In diesem Maschinenzustand treten einzelne harte Klopfschläge auf, ...ne allgemein nicht klopft. An sich ...beginn auch mit dem oben angeo...ssen. Doch ist hier die Benutzung ...nderkopf meist unerwünscht. Man ... indirekten Wirkungen des Klopf... Körperschwingungen, die mittels ...ebers in elektrische Schwingungen umgeformt werden. Auch hier wird Aussiebung der nicht erwünschten Frequenzen und Verstärkung vorgenommen; die Wahrnehmung der einzelnen Klopfstöße kann dann optisch zum Beispiel durch eine Braun'sche Röhre oder eine Glimmlampe oder durch ein wenig gedämpftes Zeigerinstrument oder akustisch mittels eines Lautsprechers oder einer Glocke erfolgen.




...e für Gasöl Einspritzmenge wesentlich gesteigert
...en Pumpenwinkeln nach Einspritzbeginn)



# Der optische Brechungsindex und die Dispersion als analytisches Hilfsmittel bei der Untersuchung von Benzinen und Dieselölen

Dr. phil. R. ROTH

Die Verwendung optischer Konstanten und besonders des Brechungs-Indexes, ist als Hilfsmittel zur Untersuchung von Kohlenwasserstoffen durch die Waterman'sche Ring-Analyse der Schmieröle neuerdings in den Vordergrund getreten. Die Verwendungs-Möglichkeit bei der Analyse von Diesel-Ölen ist Gegenstand der folgenden Zeilen.

Der Unterschied im Brechungsindex der aromatischen K. W. gegenüber den übrigen ist ebenso auffallend wie der der Wichten. Man kann also ähnlich wie mit Hilfe der Wichte auch hier unter Annahme eines mittleren Brechungsindexes für einen gewissen Siedebereich den Aromatengehalt abschätzen.

Tafel I.

| K. W. | Wichte $\gamma_4^{20}$ | Brechung $n_{20}^{D}$ für D-Linie |
|---|---|---|
| n-Heptan | 0,683 | 1,387 |
| n-Oktan | 0,704 | 1,399 |
| i-Oktan | 0,692 | 1,3912 |
| n-Dekan | 0,730 | 1,4093 |
| Cyclohexan | 0,779 | 1,4254 |
| Benzol | 0,879 | 1,5012 |
| m-Xylol | 0,865 | 1,4973 |

In aromatenfreien Benzinen läßt sich entsprechend bei engen Fraktionen von 25° der Naphtengehalt aus dem Brechungsindex berechnen*).

Ein tieferer Zusammenhang ist jedoch zwischen Brechungsindex selbst und der Zusammensetzung des Stoffes aus seinen Atomen nicht erkennbar. Wir müssen eine komplizierte Funktion wählen, um aus Atomkonstanten eine Molekular-Refraktion der Verbindung additiv zusammensetzen zu können.

Ist M das Molekulargewicht, $\gamma$ das spezifische Gewicht und n die spezifische Brechung bei der zugehörigen Temperatur, so ist

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{\gamma} = \text{Mol.-Refraktion} = \text{Summe der Atom-Refraktion} + \text{Inkremente.}$$

Enthält ein K. W. z. B. n C-Atome und m H-Atome, so ist diese Summe für die gelbe Na-(oder D-Linie).
$\Sigma$Atom-Refraktionen $= n \cdot 2{,}418 + m \cdot 1{,}100$. Vgl. Tafel II.

Ähnliche Konstanten gelten für die anderen Atome. Doch ist die Funktion abhängig von der Bindungsart z. B. des Sauerstoffs. Je nachdem er als Hydroxyl- oder Keton-Sauerstoff vorliegt, ist der Wert der A. R. etwas verschieden. Das gleiche gilt für den Kohlenstoff in einfacher oder doppelter Bindung. Man pflegt dies durch ein besonderes Zusatzglied (ein Inkrement) vom Wert = 1,733 je Doppelbindung auszudrücken. Auch die Ringbildung hat bei 3- und 4-Ringen ein Inkrement. Bei gesättigten 5- und 6-Ringen können wir es vernachlässigen. Bei den aromatischen Sechsringen entspricht das Inkrement fast genau der Zahl ihrer Doppelbindungen in der Kékuléschen Formulierung, also je $3 \cdot 1{,}733$ für Benzol und $5 \cdot 1{,}733$ für Naphtalin. Allerdings sind diese Zusatzglieder für Ringbildung bei Eintritt von Seitenketten nicht ganz konstant, sodaß man nur Mittelwerte bilden kann. (vergl. Tafel II). Gerade die große Empfindlichkeit der MR. macht sie zwar für Zwecke der Konstitutions-Ermittlung sehr geeignet, vergrößert aber die Streuung für unsere Berechnungen, obwohl wir uns auf Dieselöle mit einer oberen Siedegrenze von 350° beschränken wollen, also solche, die frei sind von den höher siedenden Reihen des Anthracens und Phenanthrens.

*) Nach Thomas, Bloch u. Höchstra.

Tafel II.

Die Atomrefraktionen der Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{\gamma}$ für die D-Linie**).

| Elemente | Refraktionswerte |
|---|---|
| C | 2,418 |
| H | 1,100 |
| O Mittelwerte für kleine | 2 |
| S Mengen in K. W.-Ölen | 9 |
| O im Carbonyl | 2,211 |
| im Hydroxyl | 1,525 |
| im Äther | 1,643 |
| **Zusatz-Glieder** | **Refraktionswerte** |
| Doppelbindung | 1,733 |
| Benzolring im Benzol | 5,200 |
| in $C_{10}H_{14}$ (Mittel) | 5,69 |
| Naphtalinring in 1-Methylnaphtalin | 10,75 bis 10,7 (20—100°) |
| 2-Methylnaphtalin | 8,75 |
| 1,4-Dimethylnaphtalin | 10,0 |

Man kann also offenbar nun aus Brechung, Molgewicht und spez. Gewicht die Molrefraktion berechnen, andererseits aus Elementar-Analyse und Jodzahl (letztere als Maß der Doppelbindungen) und den Atomkonstanten die Summen der Atomrefraktionen. Die Differenz der Werte muß gleich sein dem Produkt aus der Zahl der aromatischen Ringe und ihren Inkrementen.

Die Annahmen, die wir bei der Rechnung machen, sind folgende:

1. Gleichmäßige Verteilung der Aromaten über die Siedebereiche bzw. Übereinstimmung des wahren mittleren Molgewichts mit dem angenommenen.
2. Fehlen von Stoffen mit außergewöhnlichen Inkrementen bzw. mittlerer Ausgleich der Inkremente.
3. Beschränkung der oberen Siedegrenze auf 350°/760 mm.

Man bildet also aus den Prozentwerten durch Division mit den Atomgewichten die Werte der g-Atom-gewichte auf 100 g*). Das Molgewicht selbst sei ein unbekanntes Vielfaches f von 100. Dann ist die aus den Messungen von n u. $\gamma$ folgende Molrefraktion

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \quad \frac{f \cdot 100}{\gamma}$$

**) Nach Eisenlohr vgl. Landolt-Börnstein.
*) Reihe C in Tafel III.

Die Summe der Atomrefraktionen + Inkremente ist

$$f \cdot \% C/12 \cdot 2{,}418 + f \cdot \% C/1 \cdot 1{,}100 + f \cdot J.Z./254 \cdot 1{,}733 + f \cdot \% S/32 + f \cdot \% O/16 + f \cdot z \cdot Rg,$$

(J. Z. = Jodzahl)

wo z die Zahl der Ringe mit dem Inkrement Rg ist, f hebt sich auf beiden Seiten heraus und wir erhalten als Differenz Molrefraktion[1]) — Σ(Atomrefraktionen + J. Z. Z/254[2]) = z · Rg.[3])

Für Aromaten der Benzolreihe hat Rg den Wert Rg = 5,2 für $C_6H_6$ selbst und steigt für $C_{10}H_{14}$ auf den Wert, den wir benutzen werden:

$$Rg_B = 5{,}7$$

Für Aromaten der Naphtalinreihe rechnen wir das Mittel zwischen in 1- und 2-Stellung substituierten Methylnaphtalinen

$$Rg_N = 8{,}75 \text{ bis } 10{,}7 \text{ Mittel } 9{,}7^4)$$

das wir z. B. dem Diagramm Bild 1 (S. 51), das auch ungefähr für aromatische K. W. gilt, mit Hilfe der Kennziffer entnehmen können, so sind in 100 g

$$x = 5{,}7 \cdot z \cdot M \text{ Gewichts\% Benzole}$$
$$\text{bzw. } x = 9{,}7 \cdot z \cdot M \text{ Gewichts\% Naphtalin.}$$

Will man in Vol% umrechnen, so muß man die spez. Gewichte der Aromaten schätzen. Für die substituierten Benzole kann man wohl 0,86 annehmen, für die Naphtaline 1,000 oder man rechnet das spez. Gewicht aus mit der Annahme, daß die an 100 fehlenden % das spezifische Gewicht $\gamma p$ der Probe je 1% um 0,001 erhöhen würden, ihr Gewicht also $\gamma\ p + (100-x) \times 0{,}001$ ist. Also wäre

[1]) Reihe E 2.
[2]) Reihe D und E 1.
[3]) Reihe D und E 1.

[4]) Aus den Messungen von Nasini u. Bernheimer G 15,85 u. Auwers B 63, 2111 an 1,4-Di-Methylnaphtalin, 1-Methylnaphtalin und eigenen Messungen an 2-Methylnaphtalin.

Tafel III.

Beispiele der Berechnung der aromatischen K. W. als Benzol- bzw. Naphtalin-Abkömmlinge aus der Refraktion

| | Öl Nr. | S 300 | D 430 | H 721 |
|---|---|---|---|---|
| A | $\gamma_4^{20}$ spez. Gewicht | 0,872 | 0,924 | 0,870 |
| | $n_{20}^{D}$ Brechung | 1,4968 | 1,5229 | 1,4800 |
| | Kennziffer ± Fraktionsziffer | 230 ± 30 | 280 ± 65 | 243 ± 50 |
| B | % C | 87,84 | 88,61 | 86,80 |
| | % H | 11,49 | 10,73 | 12,66 |
| | % S | 0,70 | 0,65 | 0 |
| | % O | 0 | 0,11 | 0,54 |
| | Jodzahl | 6,6 | 14 | 6,7 |
| C | Zahl g-Atome C in 100 g = % C/12 | 7,32 | 7,384 | 7,233 |
| | Zahl g-Atome H in 100 g = % H/1 | 11,49 | 10,73 | 12,66 |
| | Zahl g-Atome S in 100 g | 0,022 | 0,02 | 0 |
| | Zahl g-Atome O in 100 g | 0 | 0,007 | 0,034 |
| D | Atomrefraktion[1]) · Zahl g-Atome C | 17,70 | 17,85 | 17,49 |
| | Atomrefraktion[1]) · Zahl g-Atome H | 12,64 | 11,80 | 13,926 |
| | Atomrefraktion[1]) · Zahl g-Atome S | 0,16 | 0,16 | 0 |
| | Atomrefraktion[1]) · Zahl g-Atome O | 0 | 0,014 | 0,068 |
| | Zusatzglied für Jodzahl (Doppelbindungs-Anteil) | 0,45 | 0,95 | 0,46 |
| E 1 | Summe der Atomrefraktionen | 30,95 | 30,77 | 31,94 |
| 2 | $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{100}{\gamma}$ gemessen | 33,55 | 33,05 | 31,66 |
| F 1 | E 2 — E 1 = z · Rg (= Zusatzglied für Ringe) | 2,60 | 2,28 | <0(!) |
| 2 | Molgewicht M aus Siedekennziffer | 175 | 225 | 240 |
| G | $\frac{z \cdot Rg}{5{,}7} \cdot M$ = Gew. % Benzole | 80 | 90(!) | 0 |
| | $\frac{z \cdot Rg}{10{,}7} \cdot M$ = Gew. % Naphtaline | 39 | 44 | 0 |
| | $\gamma_p$ vom Molgewicht M geschätzt für Benzole | 0,872 | 0,860 | — |
| | $\gamma_p$ vom Molgewicht M geschätzt für Naphtaline | 0,933 | 0,980 | — |
| | Vol% vom Molgewicht M geschätzt für Benzole | 80 | [2]) | 0 |
| | Vol% vom Molgewicht M geschätzt für Naphtaline | 36,5 | 41,5 | 0 |
| | Vol% durch Sulfierung gefunden | 69,8 | 32—62[3]) | 19—23,5 |
| H | Formel des K. W. vom Molgewicht M nach Analyse | $C_{12,8}H_{19,8}$ | $C_{17}H_{24,6}$ | $C_{17}H_{29}O_{1,1}$ |
| | x in der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+x}$ | —5,81) | —9,4 | —5 |

[1]) Aus Tafel II.
[2]) Der Vergleich mit $\gamma_4^{20}$ der Probe von 0,924 zeigt, daß die Aromaten keine der Benzolreihe sein können, deren $\gamma$ [illegible]8 ist.
[3]) Durch 90%ige Schwefelsäure trat schon Verharzung ein. Wahrscheinlich handelt es sich zum Teil um Aromaten mit olefinischer Seitenkette.

[redacted]2,75 bis 10,7 Mittel 9,7[4])

[redacted]gramm Bild 1 (S. 51), das auch unge-
[redacted]K. W. gilt, mit Hilfe der Kennziffer
[redacted] sind in 100 g
[redacted]sind in 100 g

[redacted] · M Gewichts% Benzole
bzw. x = 9,7 · z · M Gewichts% Naphtalin.

Will man in Vol% umrechnen, so muß man die spez. Gewichte der Aromaten schätzen. Für die substituierten Benzole kann man wohl 0,86 annehmen, für die Naphtaline 1,000 oder man rechnet das spez. Gewicht aus mit der Annahme, daß die an 100 fehlenden % das spezifische Gewicht $\gamma p$ der Probe je 1% um 0,001 erhöhen würden, ihr Gewicht also $\gamma p + (100-x) \cdot 0{,}001$ ist. Also wäre

[4]) Aus den Messungen von Nasini u. Bernheimer G 15,85 u. Auwers [redacted] Di-Methylnaphtalin, 1-Methylnaphtalin und eigenen [redacted]thylnaphtalin.

[redacted]n-Abkömmlinge aus der Refraktion

| | S 300 | D 430 | H 721 |
|---|---|---|---|
| [redacted] | 0,872 | 0,924 | 0,870 |
| [redacted] | 1,4968 | 1,5229 | 1,4800 |
| [redacted] | 230 ± 30 | 280 ± 65 | 243 ± 50 |
| [redacted] | 87,84 | 88,61 | 86,80 |
| [redacted] | 11,49 | 10,73 | 12,66 |
| [redacted] | 0,70 | 0,65 | 0 |
| [redacted] | 0 | 0,11 | 0,54 |
| [redacted] | 6,6 | 14 | 6,7 |
| [redacted] | 7,32 | 7,384 | 7,233 |
| [redacted] | 11,49 | 10,73 | 12,66 |
| [redacted] | 0,022 | 0,02 | 0 |
| [redacted] | 0 | 0,007 | 0,034 |
| [redacted] | 17,70 | 17,85 | 17,49 |
| [redacted] | 12,64 | 11,80 | 13,926 |
| [redacted] | 0,16 | 0,16 | 0 |
| [redacted] | 0 | 0,014 | 0,068 |
| [redacted] | 0,45 | 0,95 | 0,46 |
| [redacted] | 30,95 | 30,77 | 31,94 |
| [redacted] | 33,55 | 33,05 | 31,66 |
| [redacted] | 2,60 | 2,28 | <0(!) |
| [redacted] | 175 | 225 | 240 |
| [redacted] | 80 | 90(!) | 0 |
| [redacted] | 39 | 44 | 0 |
| [redacted] | 0,872 | 0,860 | — |
| [redacted] | 0,933 | 0,980 | — |
| [redacted] | 80 | [2]) | 0 |
| [redacted] | 36,5 | 41,5 | 0 |
| [redacted] | 69,8 | 32—62[3]) | 19—23,5 |
| [redacted]lyse | $C_{12,8}H_{19,8}$ | $C_{17}H_{24,6}$ | $C_{17}H_{29}O_{1,1}$ |
| [redacted] | —5,81 | —9.4 | —5 |

[redacted]die Aromaten keine der Benzolreihe sein können, deren $\gamma < 0{,}88$ ist.
[redacted]rscheinlich handelt es sich zum Teil um Aromaten mit olefinischer Seitenkette.

x Gew. % Benzol = x · $\gamma p'/0{,}86$ Vol%; x' Gew. % Naphtalin = x' · $\gamma p$ od. x' · $\gamma p/(\gamma^p + [100-x]\,0{,}001)$ Vol%

Beispiel: x' = 39, $\gamma p$ = 0,872 :
Vol% = 39 · 0,872/ (0,872 + 61 · 0,001)
= 39 · 0,872/0,933.

Es ist natürlich nicht selten, daß unsere Annahmen nicht völlig zutreffen. Immerhin kann man in manchen Fällen zeigen, daß die z. B. durch Sulfierung gefundenen Aromaten der Naphtalinreihe angehören müssen, weil der durch Refraktionen berechnete Wert unmöglich oder unwahrscheinlicher ist.

Hier kann auch der Vergleich mit der Elementar-Analyse herangezogen werden. Multiplizieren wir nämlich die oben erhaltenen Werte der g-Atome in 100 g mit dem Verhältnis durchschnittliches Molgewicht/100, so werden wir eine Formel $C_nH_{2n}$ erhalten, die wir nur in die Form $C_nH_{2n-x}$ zu bringen haben, um zu sehen, ob wir im Durchschnitt K. W. der Reihe 2n-6 (d. h. Benzole) oder 2n-12 (d. h. Naphtaline) vor uns haben oder Gemische beider Aromaten.

Fanden wir z. B. in Reihe C der Tafel III für S 300 das Atomverhältnis in 100 g $C_{7,32}H_{11,49}$, so ist für einen K. W. vom Molgewicht 175 nach Multiplikation mit 1,75 die Formel gültig $C_{12,8}H_{19,8}$ oder $C_{12,8}H_{2x12,8-5,8}$, d. h. x ist —5,8. Setzen wir für den nichtaromatischen Anteil als Mittel des Verhältnisses von Paraffinen und Naphtenen $C_nH_{xn+1}$, so würde bei 70 Vol% Sulfierungsverlust für x zu erwarten sein: bei Aromaten

der Benzol-Reihe — 6 · 0,7 + 1 · 0,3 = —3,9
der Naphtalin-Reihe — 12 · 0,7 + 1 · 0,3 = —8,1.

Der gefundene Wert —5,8 spricht für etwa 40% Naphtaline und 60% Benzole.

## Die Dispersion.

Unter Dispersion versteht man den Unterschied der Brechung für zwei Farben. Gewöhnlich wählt man dazu die Linien Hα (auch als F bezeichnet) des Wasserstoffs von der Wellenlänge 4861 Å und die Hβ (C) Linie von 6563 Å. Dann ist, wenn wieder γ das spezifische Gewicht und M das Molgewicht ist, die Differenz der molaren Refraktionen $\left(\frac{n_F^2-1}{n_F^2+2} - \frac{n_C^2-1}{n_C^2+2}\right) \cdot \frac{M}{\gamma}$. Die Streuungen der molaren Dispersion sind jedoch noch größer als bei der Refraktion. Die erforderliche Rechenarbeit ist außerdem beträchtlich. Wir benutzen daher nach dem Beispiel von Rossini eine einfachere Form der Dispersion, die spezifische Dispersion

$$d_s = (n_F - n_C) \cdot 1/\gamma.$$

Ist wegen der Färbung der Probe $n_F$ nicht meßbar, so kann man annähernd setzen

$$(n_D - n_C) \cdot 3{,}49[5]) = n_F - n_C.$$

Rossini[6]) u. Große u. Wacker[7]) haben Kurven für die spezifischen Dispersionen in Abhängigkeit von der Zahl der C-Atome verschiedener K. W. aufgestellt[8])

[5]) Nach der Näherungsformel von Cauchy $n_x = A + B/\lambda x^2$ findet man einen dem empirischen ähnlichen Wert 3,43.
[6]) Gas und Oil-Journal Bd. 37, Nr. 27, 18. Nov. 38, S. 147.
[7]) Ind. eng. chem. (Analyt. Ed.) 11,614 (1939).
[8]) Die Zahl der C-Atome erhalten wir annähernd, wenn wir das aus der Siedekurve entnommene Molgewicht durch 13 bis 14, im Mittel 13,5 dividieren.



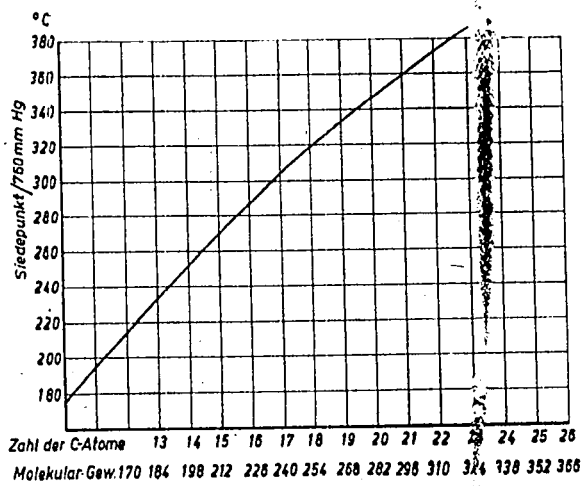



Bild 1. Siedepunkt und Molekulargewicht (unter Benützung der Tabelle von M. P. Doß [1])

(Bild 2). Da es sich bei der Dispersion um kleine Zahlen handelt, so multiplizieren wir die Werte $d_s$ mit $10^4$ und erhalten dann wenn wir $d' = d_s \cdot 10^4$ setzen nach Anbringung einer Korrektur für die olefinischen Bindungen, die aus der Jodzahl zu entnehmen sind folgende Beziehung:

Gewicht% Aromat =
100 ($d'_{Gemisch} - 0{,}255 \cdot$ Jodzahl $-99)/d'_{Aromat} - 99$).

Den Wert d' für den Aromaten entnehmen wir der Kurve für die Benzol- oder Naphtalin-Reihe.

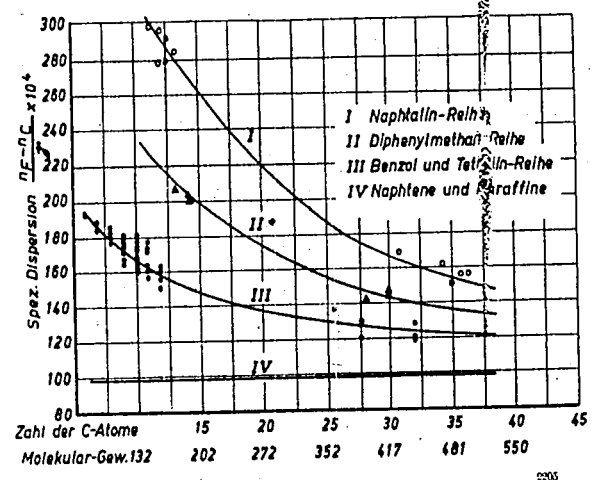



Bild 2. Spezifische Dispersion und Molekulargewicht

## Vergleich der Ergebnisse untereinander und mit der Sulfierung.

Bei S 300 ist die Berechnung der Aromaten als Benzole nach Refraktion und nach der Dispersion in besserer Übereinstimmung mit der Sulfierung als die Berechnung als Naphtaline. Das C/H-Verhältnis liegt in der Mitte, spricht also für etwa hälftige Zusammensetzung.

Bei D 430 ist deutlich nach beiden Methoden, daß die Berechnung als Naphtaline erfolgen muß. Damit steht auch das C/H-Verhältnis in Einklang, ebenso der hohe Wert von γ.

Bei H 721 versagt die Molrefraktion, die Dispersion spricht für hälftiges Gemisch, das C/H-Verhältnis für Naphtaline (—5 ist für x bei nur 20% Aromaten ein hoher Wert).

Tafel IV

Beispiele für Berechnung mit Hilfe der Dispersion

| Öl Nr. | S 300 | D 430 | H 721 |
|---|---|---|---|
| $n_D$ | | 1,52160 | |
| $n_F$ | 1,50461 | nicht meßbar | 1,48454 |
| $n_C$ | 1,49089 | 1,51728 | 1,47463 |
| $\gamma \frac{20}{4}$ | 0,872 | 0,924 | 0,870 |
| $d' = \frac{n_F - n_C}{\gamma} \cdot 10^4$ | 157 | 173 | 114 |
| Molgewicht M (aus Kennziffer) | 175 | 225 | 240 |
| Zu M gehörige Dispersion d' der Benzol-Reihe | 158 | 142 | 140 |
| Zu M gehörige Dispersion der Naphtalin-Reihe (nach Rossini) | 282 | 240 | 230 |
| Jodzahl | 6,6 | 14 | 7 |
| Gew. % Benzole | 90 | 170! | 33 |
| Gew. % Naphtaline | 30 | 52,5 | 10 |
| Vol% *) Benzole | 90 | | 33 |
| Vol% Naphtaline | 26 | 50,0 | 9,0 |
| Vol% aus Sulfierung | 69,8 | 32—62 | 19—23,5 |

Leider ist es schwer möglich, durch Überführung in $C_6H_6$ oder $C_{10}H_8$ oder andere wohl definierte Aromaten die Richtigkeit unserer Annahmen nachzuprüfen.

Doch gaben in einigen Fällen die Rechnungsergebnisse uns Bestätigungen, daß es sich bei den untersuchten Ölen um verschiedene Öltypen handelte, sodaß damit ihr verschiedenes motorisches Verhalten verständlich schien. Grundsätzlich gelten für das geschilderte Verfahren dieselben Einwendungen, wie sie gegen die Ringanalyse nach Watermann bei Schmierölen erhoben wurden[1]), auch hier bei Dieselölen, wo die gemachten Voraussetzungen ähnlich sind. Die Deutung der Ergebnisse ist nicht willkürfrei. Während z. B. bei Diphenylmethan-Derivaten durch die Molekular-Refraktion die Zahl der Sechsringe richtig herauskäme, würde das zugehörige Molekulargewicht im Verhältnis zur Ringzahl nur das halbe desjenigen sein, was wir bei der Zugrundelegung eines Ringes je Molekül annahmen, der %-Gehalt also zu halbieren sein. Leider fehlt uns bei der Berechnung nach der Dispersionskurve von Rossini in der Regel jeder Anhalt, ob die Rechnung nicht auf der Basis der zu den Diphenylmethanen gehörigen mittleren Kurven des Diagrammes den Tatsachen mehr entsprechen würde.

*) Umrechnung wie oben geschätzt.

[1]) Schultze und Nicolas, Öl und Kohle 1941, 617 (Bd. 37, Nr. 32).

# Auswertung der Verbrennungsgleichung

Von Obering. F. PENZIG

Bei motorischen Versuchen mit Kraftstoffen wird man oft in die Lage kommen, Werte wie

Luftbedarf,
$CO_2$ max.,
Verbrennungswasser,
Volumenvergrößerung und
Heizwert,

zu berechnen, oder doch wenigstens zu schätzen. Es ist nun zweckmäßig, am Verhalten reiner Stoffe — mit denen man bei systematischen Versuchen oft genug zu tun hat — zu zeigen, wovon die erwähnten Daten abhängen und wie sich bestimmte Gruppen von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen verhalten.

Führt man vergleichende Versuche mit verschiedenartigen Kraftstoffen durch, so ist es notwendig, Gemische einander gegenüberzustellen, deren Luftanteil ein gleiches Vielfaches des dem stöchiometrischen Verhältnis entsprechenden Luftbedarfs betragen. Der Luftbedarf kann aber nur mit Hilfe einer Elementaranalyse bestimmt werden. Die immer wieder versuchten Abschätzungen des H/C-Verhältnisses aus der Wichte sind mit zuviel Fehlern behaftet.

Auf eine Darlegung der Rechnungen kann hier verzichtet werden. Sie beruhen auf der Voraussetzung, daß der mit dem Kraftstoff in die Verbrennung eingebrachte Kohlenstoff und Wasserstoff restlos zu Kohlendioxyd und Wasser verbrennen*).

Es wird nun gezeigt, daß der Luftbedarf, die Kohlensäure und das Verbrennungswasser lediglich vom Verhältnis H/C abhängen und einfache Schaubilder möglich sind, die für alle, also auch für die technischen Stoffe, Gültigkeit haben. Bei der Vermehrung des Volumens, die durch die Verbrennung entsteht, verhalten sich bestimmte Gruppen von Kohlenwasserstoffen ganz verschieden, das Verhältnis H/C gestattet jedoch die Berechnung. Beim Heizwert dagegen spielt der Aufbau des Moleküls eine so wichtige Rolle, daß eine Berechnung lediglich aus dem Verhältnis H/C nicht möglich ist.

Interessant ist, daß alle Darstellungen einen ausgezeichneten Punkt haben, in dem sich die Eigenschaften der Paraffine, Olefine, Alkohole und mit wachsender Zunahme der Seitenketten auch die der Aromaten treffen. Dies hängt damit zusammen, daß alle Gruppen mit zunehmender Gliederzahl dem einfachen Verhältnis $C_nH_{2n}$ zustreben.

Als Grundlage der Darstellungen dient das Gewichtsverhältnis [H/C]. Eine Leiter H 100/H + C gestattet die Ab-

*) Die vollständigen Ableitungen sind, leider mit zahlreichen Druckfehlern behaftet, in der Zeitschrift „Kraftstoff", Aprilheft 1940 enthalten.

[redacted]ch Überführung in
[redacted]finierte Aromaten
[redacted]zuprüfen.

[redacted]chnungsergebnisse
[redacted]n untersuchten Ölen
[redacted] Öltypen handelte, sodaß damit ihr ver-
orisches Verhalten verständlich schien.
gelten für das geschilderte Verfahren
ndungen, wie sie gegen die Ringanalyse
n bei Schmierölen erhoben wurden[1]),
Dieselölen, wo die gemachten Voraus-
ch sind. Die Deutung der Ergebnisse ist
i. Während z. B. bei Diphenylmethan-
die Molekular-Refraktion die Zahl der
tig herauskäme, würde das zugehörige
ht im Verhältnis zur Ringzahl nur das
[redacted]der Zugrundelegung
[redacted]der %-Gehalt also
[redacted]i der Berechnung
[redacted]in der Regel jeder
[redacted] Basis der zu den
[redacted]n Kurven des Dia-
[redacted]rechen würde.

[redacted]

[redacted] oben geschätzt.
olas, Öl und Kohle 1941, 617 (Bd. 37, Nr. 32).

## [redacted]gleichung

[redacted] Kohlendioxyd und

[redacted] Luftbedarf, die
[redacted]rennungswasser
[redacted]n Verhältnis H/C abhängen und ein-
[redacted]ler möglich sind, die für alle, also auch
[redacted]hen Stoffe, Gültigkeit haben. Bei der Ver-
[redacted] Volumens, die durch die Verbrennung
[redacted]ten sich bestimmte Gruppen von Kohlen-
[redacted]ganz verschieden, das Verhältnis H/C ge-
[redacted]die Berechnung. Beim Heizwert dagegen
[redacted]bau des Moleküls eine so wichtige Rolle,
[redacted]hnung lediglich aus dem Verhältnis H/C
[redacted]st.

[redacted]ugen einen ausge-
[redacted]ch die Eigenschaf-
[redacted]d mit wachsender
[redacted]Aromaten treffen.
[redacted] Gruppen mit zu-
[redacted]n Verhältnis $C_nH_{2n}$

[redacted]age der Darstellungen dient das Gewichts-
[redacted]. Eine Leiter H 100/H + C gestattet die Ab-

[redacted]en Ableitungen sind, leider mit zahlreichen Druck-
[redacted]t, in der Zeitschrift „Kraftstoff", Aprilheft 1940



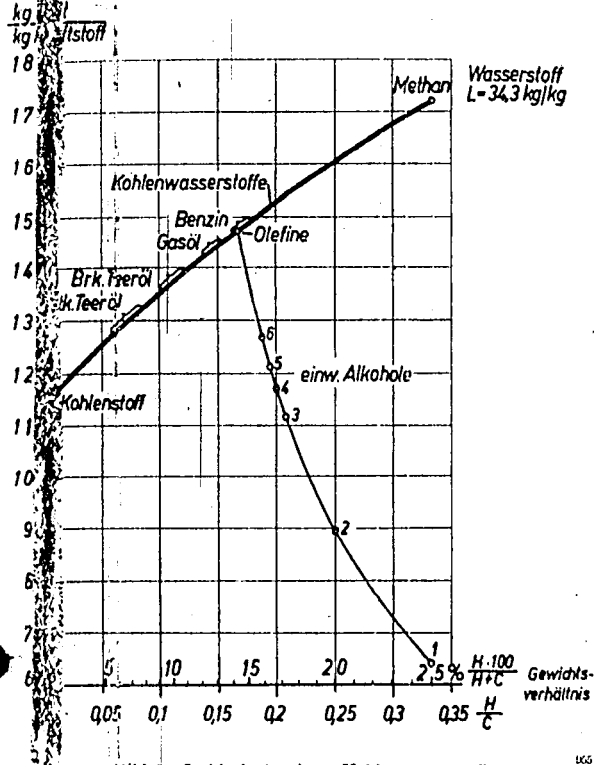



Bild 1. Luftbedarf reiner Kohlenwasserstoffe

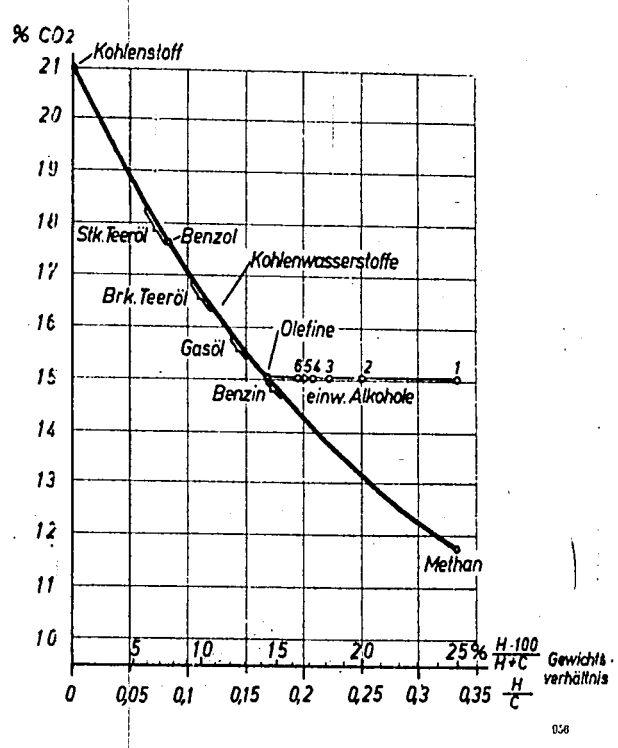



Bild 2. Kohlensäurebildung

[redacted]ung, wenn der Wasserstoffgehalt in Prozent gegeben [redacted]. Diese Leiter gilt nicht für die Alkohole. Die an den [redacted]ven angeschriebenen Zahlen bedeuten die Zahl der C-[redacted]ome.

In Bild 1 ist der Luftbedarf der reinen Kohlenwasser-[redacted]e dargestellt in Abhängigkeit vom Verhältnis [H/C], [redacted]nnend mit Kohlenstoff und endigend mit Methan. [redacted]en ausgezeichneten Punkt stellen die Olefine dar, die [redacted]h der Formel $C_nH_{2n}$ aufgebaut sind und sämtlich ein [redacted]C]-Verhältnis $\frac{1}{6} = 0{,}167$ haben.

Zwischen diesem Punkt und Methan liegen die Pa-[redacted]nkohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$. Vom Methan ausgehend, [redacted]ben die Stoffe dieser Reihe auf den Punkt $C_nH_{2n}$ zu, [redacted]bei den hochmolekularen Körpern das additive Glied 2, [redacted]endständigen H-Atome, das H/C-Verhältnis immer [redacted]iger beeinflussen.

Zwischen reinem Kohlenstoff und den Olefinen liegen [redacted] übrigen Kohlenwasserstoffe. Die ungefähre Lage [redacted]nischer Produkte, wie Teeröl, Gasöl, Benzin, ist an-[redacted]eutet.

Von den Nicht-Kohlenwasserstoffen sind die ein-[redacted]tigen Alkohole ebenfalls in Abhängigkeit vom [H/C]-[redacted]hältnis dargestellt. Beginnend mit Methylalkohol, der [redacted]elbe H/C-Verhältnis hat wie Methan, strebt die Kurve [redacted]d Punkt $C_nH_{2n}$ zu, da das Atom Sauerstoff bei den [redacted]eren Alkoholen immer weniger in Erscheinung tritt.

Die bei der Verbrennung entstehende Kohlensäure [redacted]d, der Abgasanalyse entsprechend, zweckmäßig in [redacted]umanteilen dargestellt. Sie erreicht bei reinem Kohlen-[redacted]ff den Wert 21 %, da dem Mischungsverhältnis der Luft entsprechend für jedes Mol Sauerstoff ein Mol $CO_2$ tritt. Mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt des Kraftstoffes nimmt der $CO_2$-Gehalt ab. Bild 2 zeigt diese Abhängigkeit.

Alle einwertigen Alkohole haben bei verschiedenem Luftbedarf den gleichen Gehalt an $CO_2$ im Endgas. Dieser Gehalt ist der gleiche wie bei den Olefinen, deren Luftbedarf untereinander gleich ist und dem sich der des Alkohols mit wachsender Gliederzahl n nähert.

Zur Erklärung dieser Tatsache kann man sich vorstellen, daß der Alkohol zunächst vollständig in sich verbrennt:

$$C_nH_{2n+2}\,O \rightarrow C_nH_{2n} + H_2\,O$$

Für das restliche Glied $C_nH_{2n}$ tritt dann eine Verbrennung ein, die notwendigerweise bei allen [H/C]-Verhältnissen zum gleichen $CO_2$-Gehalt führt, der wiederum dem bei der Verbrennung der Olefine entspricht.

Die Stickstoffersparnis durch vorhandenen Sauerstoff ist übrigens auch der Grund, weshalb der Luftbedarf der Alkohole so sehr viel niedriger ist als der der entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

Das bei der Verbrennung anfallende Wasser macht sich im Motor in verschiedenster Weise bemerkbar. Im kalten Motor verursacht es Korrosion an den Zylinderwänden und in der Abgasleitung, besonders wenn schwefelhaltiger Kraftstoff Anlaß zur Bildung schwefliger Säure bietet. Weiterhin konnte durch Versuche gezeigt werden, daß Wasser, wenn es in den Schmierstoff gelangt, die Schlammbildung sehr stark fördert. Es ist deshalb von Interesse zu wissen, daß gewichtsmäßig etwas mehr Wasser entsteht als beispielsweise Benzin verbraucht wird.

Bild 3 zeigt, daß umsomehr Verbrennungswasser gebildet wird, je wasserstoffreicher der Kraftstoff ist. Aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Benzol werden also bei hochfliegenden Flugzeugen eine weniger deutliche Bildung von „Kondensstreifen" verursachen als isoparaffinische. Bei Luftschiffen, bei denen man eine Gewinnung von Ballastwasser anstrebt, sind möglichst wasserstoffreiche Dieselöle vorteilhaft.

Die ebenfalls dargestellten Werte für die einwertigen Alkohole zeigen, daß bei Methylalkohol ($CH_3OH$) nur halb so viel Wasser gebildet wird, wie bei Methan ($CH_4$). Es erklärt sich daraus, daß beide Moleküle die gleiche Anzahl H-Atome haben, also die gleiche Gewichtsmenge Wasser bilden können, daß aber das Gewicht des Moleküls vom Methylalkohol doppelt so hoch ist als das des Methan. Die Tatsache, daß das Sauerstoffatom das Molekulargewicht des Alkohols verdoppelt gegenüber den entsprechenden Kohlenwasserstoffen gilt selbstverständlich nur für Methanol. Bei zunehmender Molekülgröße spielt das O-Atom eine immer geringere Rolle, so daß das Verbrennungswasser je kg Kraftstoff wächst. Gleichzeitig sinkt aber der Einfluß der endständigen Glieder überhaupt, so daß die Kurve der Alkohole in die Kurve der reinen Kohlenwasserstoffe bei der Stelle $C_nH_{2n}$ einmündet.

Unter Volumenvergrößerung wird verstanden:

$$\frac{\text{Unterschied der Volumen nach und vor der Verbrennung}}{\text{Volumen vor der Verbrennung}} = V$$

Beide Volumen sind dabei auf gleichen Zustand bezogen. Gewöhnlich wird dabei der Kraftstoff und auch das Wasser als gasförmig angenommen. Für den Kraftstoff kann dies nur für den besten Vergaser gelten. Beim schlechtesten Vergaser dagegen wird der Kraftstoff flüssig in den Zylinder gelangen, sein Volumen kann dann gegenüber dem Gasvolumen vernachlässigt werden. Wird schließlich der Kraftstoff erst nach Schluß der Ventile in den Zylinder eingespritzt, wie z. B. beim Hesselmanmotor, so kann er das Anfangsvolumen nicht vergrößern und erscheint dann auch hier in der Rechnung nicht. Die Rechnung hat also zwei Grenzfälle zu prüfen:

a) Idealer Vergaser. Der Kraftstoff kann näherungsweise als permanentes Gas angesehen werden.

b) Späteinspritzung oder schlechter Vergaser. Der Kraftstoff beeinflußt nicht das Anfangsvolumen, oder kann, da flüssig, in seinem Volumen vernachlässigt werden.

Eine für alle Kohlenwasserstoffe gültige Kurve ist im ersten Fall nicht möglich, doch können für bestimmte Gruppen Abhängigkeiten dargestellt werden.

Die errechneten Kurven sind in Bild 4 dargestellt. Methan und Aethylen ergeben keine Volumenvergrößerung. Wasserstoff ergibt, der bekannten Knallgasreaktion zur Folge sogar eine Volumenverminderung, die bei Verbrennung mit Luft — 14,8% beträgt. Ganz allgemein ergeben die kleinsten Moleküle einer jeden Reihe die geringste Volumenvermehrung. Je größer die Moleküle werden, desto mehr nähert sich ihr Gewichtsverhältnis [H/C] dem Wert $^2/_{12} = 0{,}167$.

Bei sehr großen Molekülen sind die additiven Glieder zu vernachlässigen. Die Kurven laufen dementsprechend im Punkt [H/C] = 0,167 und wie sich durch Rechnung zeigen läßt bei V = 7,02% zusammen. Bei diesem Grenz-

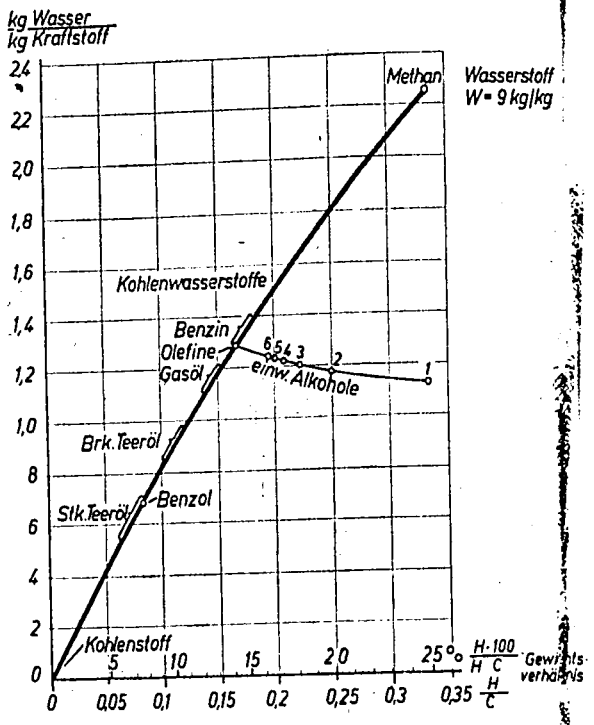



Bild 3. Anfallendes Verbrennungswasser

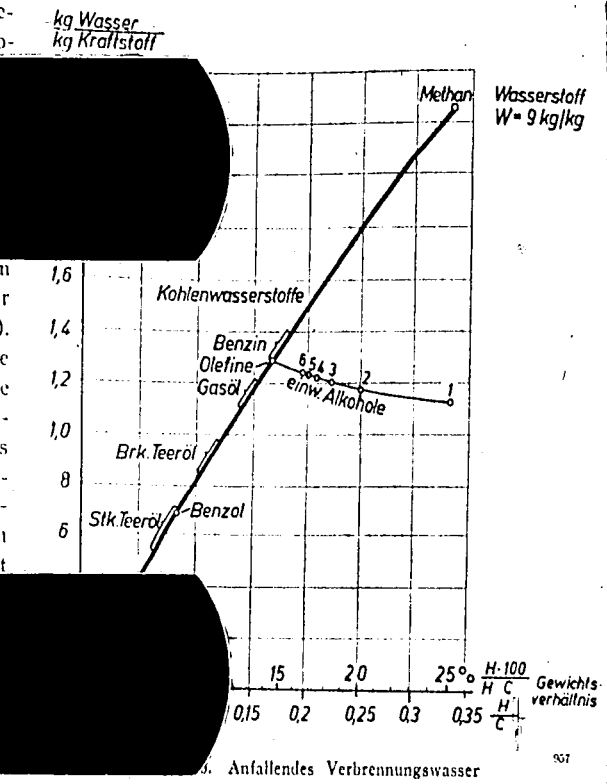
fall tritt auch das Volumen des Kraftstoffes nicht mehr in Erscheinung, sodaß dieser Punkt auf der Kurve liegt, die für den zweiten Fall, Kraftstoffvolumen vernachlässigt, für alle Kohlenwasserstoffe gilt.

Die Kurven für die Alkohole sind gleichfalls in Bild 4 eingetragen. Bemerkenswert ist, daß die Volumenvermehrung je nach der Anwendungsart bei den Alkoholen sehr viel stärker verschieden ist als bei den Kohlenwasserstoffen. Die an Motoren stets beobachtete Mehrleistung ist zum Teil auf diesen Umstand zurückzuführen, denn selbst bei Saughubeinspritzung wird der hohen Verdampfungswärme wegen stets ein gewisser Teil des Alkohols auch nach Schluß der Ventile sich in flüssigem Zustand befinden.

Unter den Alkoholen zeichnet sich der seiner hohen Verdampfungswärme wegen auffällige Methylalkohol dadurch aus, daß er die höchste Volumenvermehrung besitzt, die der des flüssigen Wasserstoffes gleichkommt.

Die Heizwerte sind der Rechnung nicht aus dem Gewichtsverhältnis [H/C] zugängig. In Bild 5 sind die Heizwerte der wesentlichen Kohlenwasserstoffe dargestellt. Aus dem Verhalten der Olefine und der Acetylene geht hervor, daß die Art des Aufbaues, für die hier die mehrfachen Bindungen wesentlich sind, einen erheblichen Einfluß ausüben.

Läßt man diese Sonderfälle außer acht und betrachtet die üblichen Kraftstoffe, deren Heizwerte in das eingetragene Streuband fallen, so ist man versucht, eine Näherungsformel zur Berechnung aus C und H aufzustellen. Hierfür wird nach der „Verbandsformel" vorgeschlagen, die Kohlenwasserstoffe als physikalische Gemische aus C ($H_u = 8100$ kcal/kg) und H ($H_n = 29000$ kcal/kg) aufzufassen. Die eingetragene Kurve zeigt, daß diese Formel nicht befriedigt und im Bereich üblicher Kraftstoffe einen




Anfallendes Verbrennungswasser

fall tritt auch das Volumen des Kraftstoffes nicht mehr in Erscheinung, sodaß dieser Punkt auf der Kurve liegt, die für den zweiten Fall, Kraftstoffvolumen vernachlässigt, für alle Kohlenwasserstoffe gilt.

Die Kurven für die Alkohole sind gleichfalls in Bild 4 eingetragen. Bemerkenswert ist, daß die Volumenvermehrung je nach der Anwendungsart bei den Alkoholen sehr viel stärker verschieden ist als bei den Kohlenwasser-

Motoren stets beobachtete Mehrleistung diesen Umstand zurückzuführen, denn beinspritzung wird der hohen Ver- egen stets ein gewisser Teil des Al- Schluß der Ventile sich in flüssigem

Unter den Alkoholen zeichnet sich der seiner hohen Verdampfungswärme wegen auffällige Methylalkohol dadurch aus, daß er die höchste Volumenvermehrung besitzt, die der des flüssigen Wasserstoffes gleichkommt.

Die Heizwerte sind der Rechnung nicht aus dem Gewichtsverhältnis [H/C] zugängig. In Bild 5 sind die Heizwerte der wesentlichen Kohlenwasserstoffe dargestellt. Aus dem Verhalten der Olefine und der Acetylene geht hervor, daß die Art des Aufbaues, für die hier die mehrfachen Bindungen wesentlich sind, einen erheblichen

Sonderfälle außer acht und betrachtet offe, deren Heizwerte in das einge- llen, so ist man versucht, eine Nähe- rechnung aus C und H aufzustellen. der „Verbandsformel" vorgeschlagen, die Kohlenwasserstoffe als physikalische Gemische aus C ($H_u = 8100$ kcal/kg) und H ($H_n = 29000$ kcal/kg) aufzufassen. Die eingetragene Kurve zeigt, daß diese Formel nicht befriedigt und im Bereich üblicher Kraftstoffe einen



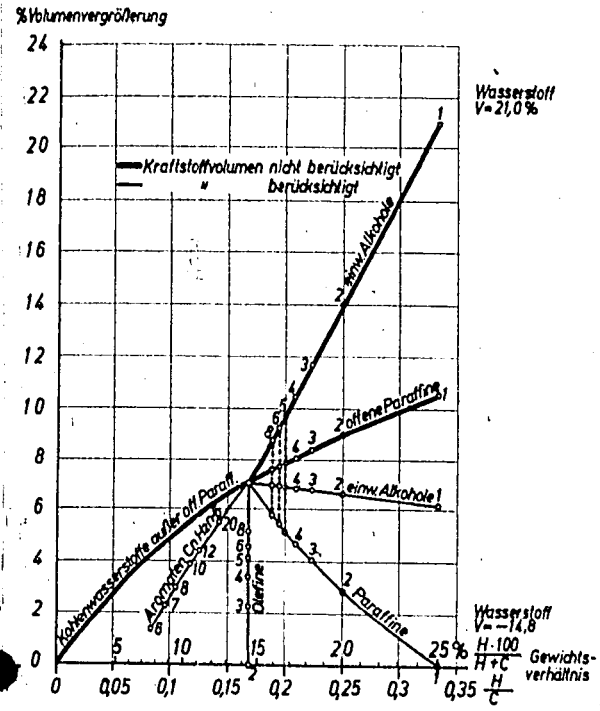



Bild 4. Volumenvergrößerung

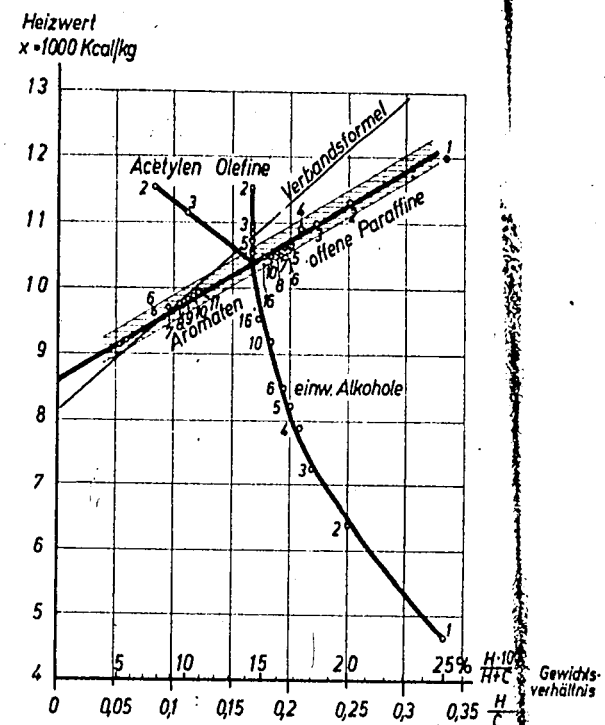



Bild 5. Heizwerte

um etwa 4% zu hohen Wert angibt. Eine bessere Annäherung wird erzielt, wenn man willkürlich einsetzt:

Wasserstoff $H_u$ = 22 500 kcal/kg
Kohlenstoff $H_u$ = 8 600 kcal/kg

Damit ist jedoch nicht viel gewonnen, denn die möglichen Abweichungen sind so groß, daß man einfacher schätzt für:

| | |
|---|---|
| Benzine | 10 400 kcal/kg |
| Gasöle | 10 200 kcal/kg |
| stark aromatische Benzine | 10 000 kcal/kg |
| Aromaten | 9 000—9 700 kcal/kg |
| Teeröle | 9 000—9 400 kcal/kg |

Der dabei mögliche Fehler beträgt 1 bis 2 %, fällt also kaum ins Gewicht. Für genauere Untersuchungen ist die experimentelle Bestimmung unerläßlich.

Die Heizwerte der Alkohole sind zur Vervollständigung ebenfalls in Bild 5 eingetragen. Es ist bemerkenswert, daß sie in bezug auf den Heizwert erst bei einer sehr viel höheren C-Atomzahl den großen Paraffinen ähnlich werden, als dies in bezug auf den Luftbedarf, das Verbrennungswasser oder die Volumenvergrößerung der Fall ist. Während dort die einfache elementare Zusammensetzung bestimmend ist, entscheidet hier der den Heizwert vermindernde Einfluß der Hydroxylgruppe OH.

# Veröffentlichungen
# aus dem Arbeitsgebiet des Technischen Prüfstandes Oppau

Wilke — Stand und Ziele der Kohleverflüssigung (Vortrag)
Brennstoff und Wärmewirtschaft 1929, Nr. 22

Wilke — Die Ölfeuerung in Zentralheizungen (Vortrag)
Vortrag auf dem XIII. Kongreß für Heizung und Lüftung 1930, Dortmund

Wilke — Ingenieur und Kaufmann (Vortrag)
Der praktische Betriebswirt, 13. Jg., Heft 5

Wilke — Die Energiewirtschaft d. deutschen Verkehrs (Vortrag)
Jahrbuch der Brennkrafttechnischen Gesellschaft, 1933

Wilke
Penzig — Die Frage der Pflege des Kühlsystems im Kraftwagen
ATZ 1934, Heft 10

Wilke — Methanol als Kraftstoff (Vortrag)
Öl und Kohle 1937, Heft 42

Wilke — Untersuchungen am Hesselman-Motor
Jahrbuch der Brennkrafttechnischen Gesellschaft, 1937

Kling — Das Wärmeleitvermögen eines Kugelhaufwerks in ruhendem Gas
Forschung a. d. Gebiete des Ing. Wesens, Bd. 9 (1938), Heft 1, S. 28/34

Kling — Das Wärmeleitvermögen eines von Gas durchströmten Kugelhaufwerks
Forschung a. d. Gebiete des Ing. Wesens, Bd. 9 (1938), Heft 2, S. 82/90

Wilke — Prüfmotoren zur Klopfwertbestimmung v. Kraftstoffen
ZdVDI Bd. 82 (1938), Nr. 39

Penzig — Sichtbarmachen von Temperaturfeldern durch temperaturabhängige Farbanstriche
ZdVDI Bd. 83 (1939), Nr. 3

Penzig — Die Untersuchung von Temperaturfeldern
ATZ 1939, Heft 2

Wilke — Untersuchungen über den Verbrennungsablauf von Dieselkraftstoffen
ATZ 1939, Heft 2

Penzig — Temperaturanzeigende Farbanstriche
Die Umschau in Wissenschaft und Technik 43 (1939), Heft 35

Penzig — Ein chemisches Verfahren zur Bestimmung von Temperaturen
Die chemische Fabrik, 12 (1939), 358

Wilke — Motorische Prüfung von Kraftstoffen (Vortrag)
Beiheft z. ZdVDCh 1939, Nr. 33

Wilke — Versuche mit nitriertem Druckextrakt im Kohlenstaubmotor (Vortrag)
Jahrbuch der Brennkrafttechnischen Gesellschaft 1939

Jantsch — Speichergase im Kraftverkehr
Brennstoff und Wärmewirtschaft 1940, Heft 2

Wilke — Wärmeaustausch und Wärmeschutz in der chemischen Hochdrucktechnik
ZdVDI Beiheft „Verfahrenstechnik" 1940, Nr. 3

Kling — Druckverlust von Kugelschüttungen
ZdVDI Bd. 84 (1940), Heft 5, S. 85/86

Jantsch — Kraftstoff-Handbuch,
Franckh-Verlag Stuttgart, 1. Aufl. 1940, 2. Aufl. 1941

Wilke — Über die Beziehung zwischen Oktanzahl und Cetanzahl
ATZ 1940, Heft 6

Wilke — Versuche mit nitriertem Druckextrakt im Kohlenstaubmotor
ATZ 1940, Heft 8

Köhler — Treibgasbetrieb in Dieselfahrzeugen
ATZ 1940, Heft 8

Penzig — Auswertung der Verbrennungsgleichung
Kraftstoff 1940, Heft 4

Wilke — Vergleichende Cetanzahlmessungen
ATZ 1940, Heft 15

Penzig — Temperaturempfindliche Farbanstriche (Vortrag 10. 12. 40)
Techn. Mitteilungen Essen 1941

Penzig — Ein chemisches Verfahren zur Bestimmung von Temperaturen
Dechema Monographien, Band 12, 1941

Witschakowski — Ein Beitrag zur Prüfung des Klopfverhaltens von Flugkraftstoffen im Kleinmotor
TB. der ZwB. 1941, Heft 3

Roth — Theoretische Berechnung der Verbrennungswärme von Kraftstoffen ungewöhnlicher Art
Kraftstoff 1941, Heft 4

Singer — Vergleichsversuche an Klopfmotoren
TB. der ZwB. 1941, Heft 1

Halder — Die Prüfung der Kältebeständigkeit von Fahrzeugschmierfetten
TB. der ZwB. 1941, Heft 3

Schuch — Über die Bestimmung der Klopfstärke
TB. der ZwB. 1941, Heft 2

Penzig — Der I. G.-Versuchsmotor
MTZ 1941, Heft 3

Witschakowski — Über die Verwendungsmöglichkeit des Hesselman-Motors
ATZ 1941, Heft 7

Singer — Entwicklung und Ergebnis von Vergleichsversuchen an Klopfmotoren
Kraftstoff 1941, Heft 4

Köhler — Cetanzahlmessung zündträger Kraftstoffe
ATZ 1941, Heft 2

Witschakowski — Einfluß der Zündung auf das Klopfverhalten im Überlademotor
TB. der ZwB. 1941, Heft 5

Jantsch — Temperatur-Meßstifte
Die Chem. Fabrik 14 (1941), Nr. 10, S. 196

Penzig — Amerikanische Verfahren zur Bestimmung der Cetanzahl
ATZ 1941, Heft 20

Witschakowski — Oktanzahlmessung hochklopffester Kraftstoffe
Öl und Kohle 1941, Heft 40

Köhler — Einordnung von Kraftstoffen nach der Cetanzahl
Öl und Kohle 1941, Heft 44

Köhler — Erfahrungen beim Arbeiten mit dem Oppauer Linienetz
Öl und Kohle 1942, Heft 14

Wilke
Singer — Gemeinschaftsarbeit über Klopfmeßfragen in Deutschland
ZdVDI Bd. 85 (1941), Nr. 47/48

Penzig — Ein neues Mischgerät für das Motorenprüffeld
Kraftstoff, Dez. 1941

Witschakowski — Prüfverfahren und Oktanzahl
Öl und Kohle 1942, Heft 14

Lauer — Schmierölverdünnung in Flugmotoren
TB. der ZwB. 1942, Heft 5

Jantsch — Die Messung des Klopfens von Otto-Kraftstoffen
Die Chemie, 55 (1942), Nr. 23/24, S. 184—190

Hauptlabor

XXX

Abschrift / Pa

Betreff: Über das FREUDENBERG'sche Verfahren zur Aufarbeitung von Sulfitablauge.

1053

Von Herrn Dr. Schuster, Hauptlaboratorium,

vom 8. Oktober 1941

Bemerkungen:

Diese Arbeit wurde nicht als Bericht geheftet.

Das Original ging lt. Angabe des Herrn Dr. Schuster an Herrn Dir. Dr. Reppe bezw. Dir. Dr. Ambros.

Durchschl. erh. die Herren

Dr. Schuster +1 und
Dr. Adam, sowie
Registratur.

S39-III B-1744-24

295

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A/RHEIN

Hauptlaboratorium

Dr.Schu/Ri 8.X.41 1954 1

Über das FREUDENBERG'sche Verfahren zur Aufarbeitung von Sulfitablauge.

I.

Das von Prof. FREUDENBERG vorgeschlagene Verfahren zur nutzbringenden Verwertung der Sulfitablauge besteht in einer hydrierenden Aufspaltung der Lignin-Sulfosäuren in wässrig alkalischer Lösung bei hohen Temperaturen und hohen Drucken. Die Anwesenheit von Katalysatoren ist nicht unumgänglich notwendig, vielmehr soll das Verfahren auch ohne Katalysatoren durchführbar sein. Nach den Angaben der Veröffentlichungen und der Patentanmeldungen FREUDENBERGS werden angewandt: Alkalikonzentrationen von ca. 6 % der eingesetzten Flüssigkeit, Temperaturen von 330 - 350°, Drucke von 400-500 Atm. und Reaktionszeiten von mehreren Stunden. Unter diesen Bedingungen soll Abspaltung der Sulfogruppe und Reduktion bis zur Sulfidstufe eintreten. Der Ligninanteil soll in ein Gemisch von vorwiegend cycloaliphatischen Alkoholen (homologe Cyclopentanole und Cyclohexanole), Phenolen und Säuren umgewandelt werden. Nach den Angaben der Erfinder sollen etwa 60-65% der organischen schwefelfreien Ligninsubstanz als organische Produkte gewonnen werden, wovon etwa 2/3 auf die cycloaliphatischen "Alkohole" der Rest jeweils zur Hälfte auf Phenole und Säuren entfallen soll.

II.

1.) Experimentelle Durchführung.

Die Beschaffung geeigneter Versuchsapparaturen für die hohen Anforderungen an Druck und Temperatur bei Gegenwart von hohen Alkalikonzentrationen und Schwefel machte gewisse Schwierigkeiten, namentlich da für die Beurteilung der Endprodukte die Herstellung grösserer Mengen Material notwendig ist und die einzelnen Ansätze jeweils nur geringe Mengen Produkt liefern. Versuche zur kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens scheiterten an der raschen Verstopfung der Öfen und an Korrosionsschwierigkeiten. Die vorgesehene Erhitzungsdauer ist außerordentlich lang (9 Std.); wir haben sie bis auf 1/3 herabgesetzt ohne wesentliche Änderung des Ergebnisses. Die meisten unserer Reihenversuche haben wir mit einer auf Alkohol

vergorenen Fichtenholzablauge mit 15 % Trockengehalt, das sind 8,4 % schwefelfreies Lignin, durchgeführt. Zur Aufarbeitung wird die alkalische Reaktionsflüssigkeit mit Benzol extrahiert; die Menge der extrahierbaren Bestandteile beträgt etwa 40-50% des angewandten Gehaltes an schwefelfreiem Lignin als "Alkohole". Die alkalisch-wässrige Flüssigkeit wird angesäuert und ein zweites Mal mit Benzol extrahiert zur Gewinnung der Phenole und Säure. Beide Fraktionen, die Alkoholfraktion und die Säurefraktion, wurden einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen, der Säureanteil nach vorheriger Trennung in Phenole und Säuren durch Behandlung mit Soda. Von der Alkoholfraktion sind etwa 45 - 50% destillierbar innerhalb eines sehr weiten Siedebereiches von 40 - 140° bei 10 mm und anschließend von 95 - 180° bei 0,3 mm. Diese Gemische müssen durch sorgfältige weitere Fraktionierung in eine größere Anzahl von Fraktionen zerlegt werden. Der phenolische saure Anteil beträgt etwa 15 - 20 %, bezogen auf eingesetztes schwefelfreies Lignin und zwar Phenole und Säuren etwa im Verhältnis 1 : 1. Von den Phenolen sind etwa 40% destillierbar, davon etwa die Hälfte bei 10 mm u. 75 - 140°, die andere Hälfte bei 1 mm u. 95 - 180°. Einheitliche Stoffe wurden aus diesen Gemischen nicht isoliert. Der Säureanteil besteht aus niedrigmolekularen aliphatischen Säuren.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösungen entweichen größere Mengen Schwefelwasserstoff, die im Falle einer technischen Durchführung gewonnen werden müssen.

Es wurden erhalten:

aus 1 kg 15%iger Ablauge (15% Trockengehalt = 8,4% Lignin)

33 - 42 g "Alkohol"-Fraktion und
12 - 16 g Phenol- und Säurefraktion (1:1).

Die Hälfte von diesen Mengen sind jeweils destillierbar. Dieser Befund stimmt mengenmäßig mit den Angaben von Prof. FREUDENBERG überein.

1056

## 2.) Beurteilung der Produkte.

Bei der Durchanalysierung der erhaltenen Fraktionen aus dem Alkoholanteil zeigte es sich, daß der Sauerstoffgehalt der Produkte geringer ist als er für cycloaliphatische Alkohole entsprechenden Siedebereiches sein müßte. Der Vergleich der Molekulargewichte, der Hydroxylzahlen und der Elementaranalyse ergibt, daß in den Produkten erhebliche Mengen nichtsauerstoffhaltiger Verbindungen, also Kohlenwasserstoffe, enthalten sein müssen. Diese Beimengungen erreichen bei einzelnen Fraktionen 40 %. Der gleiche Befund gilt auch für die von FREUDENBERG uns übersandten Substanzproben. Eine Trennungsmöglichkeit von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen in den einzelnen Fraktionen besteht nicht. Die Phenolfraktion enthält einen Anteil, der nach Analyse, Molekulargewicht und Siedebereich aus einem Gemisch niedrigmolekularer Phenole besteht. Dieser Anteil beträgt auf 1 kg 15%iger Ablauge berechnet ca. 1,5 - 2 g.

Das Verfahren liefert also aus 84 g Lignin = 1 kg 15%ige Ablauge

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 66,5 % | 40 g | "Alkohole" | davon | 20 g | destillierbar, |
| | 8 g | Phenole | " | 4 " | " | , |
| | 8 g | Säuren | " | 8 " | " | . |

## III.

Der Anreiz für die Bearbeitung eines derartigen Verfahrens besteht in dem Ausblick auf, die großen anfallenden Mengen der Sulfitablauge und der großen Mengen organischer Substanz, die damit verloren gehen. Für die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens legen wir die Verhältnisse zu Grunde, wie sie sich aus einer evtl. Zusammenarbeit mit dem Zellstoffwerk Waldhof ergeben würden. Für ganz Deutschland wären die Zahlen etwa mit 15 zu vervielfachen.

1.) Das Zellstoffwerk Waldhof hat z.Z. einen täglichen Anfall von 1500 $m^3$ Ablauge 15%ig. Daraus könnten nach dem Verfahren FREUDEN-

BERG gewonnen werden:

76,5 Tato Rohprodukt = 27500 Jato, davon etwa
13500 Jato destillierbar und zwar
9800 Jato "Alkohole",
1200 Jato Phenole und
2500 Jato Säuren.

Außerdem könnten gewonnen werden
ca. 1300 Jato Schwefel.

Der Anteil an niedrigmolekularen Phenolen würde etwa 1 Tato betragen.

Die Sulfitablauge fällt technisch mit einem Trockengehalt von etwa 15 % an. Sie müßte für eine technische Durchführung des Verfahrens auf jeden Fall zunächst konzentriert und evtl. vergoren werden. Vergorene Lauge ist noch bis zu einem Trockengehalt von etwa 45% für das Verfahren verarbeitbar. Für 100 kg 40 - 50%iger Lauge müßte+) mit einem Preis von RM 2,50 gerechnet werden. Außer der Ablauge erfordert das Verfahren an Chemikalien: Wasserstoff, Natronlauge, Schwefelsäure und Benzol. Die Kosten der einzusetzenden Chemikalien für 1 Tonne Rohendprodukt (Alkohole + Kohlenwasserstoffe + Phenole + Säuren, destillierbar und undestillierbar) ergeben sich wie folgt:

| | | I. | II. |
|---|---|---|---|
| 7,00 Tonnen | Ablauge 50%ig = | RM 176.-- | 30.-- |
| 0,95 " | Natronlauge 35%ig = | " 25,50 | 25.50 |
| 0,44 " | Schwefelsäure 98%ig = | " 16.50 | 6.50 |
| | Benzolverlust für Extraktion = | " 10.-- | 10.-- |
| | Wasserstoffverbrauch = | " --.-- | --.-- |
| | | RM 228.-- | 72.-- |

Für Transportkosten, Verarbeitungsspesen für Hydrierung, zweimalige Extraktion und Destillation können RM 250.--/Tonne Produkt geschätzt werden. Der wiedergewonnene Schwefel ist nicht berücksichtigt.

---

+) nach Angaben von Waldhof; nach späteren Erkundigungen ist dieser Preis aber viel zu hoch. Siehe unter II.

2.) Technische Anlage.

Eine Durchführung des Verfahrens im diskontinuierlichen Autoklavenbetrieb käme nicht in Frage. Technisch wäre nur ein kontinuierlicher Betrieb im Sumpfverfahren denkbar. Versuche dieser Richtung liegen mangels einer geeigneten Apparatur nicht vor. Für die Verarbeitung des täglichen Anfalles von Waldhof wären etwa 5 Hochdrucköfen à 18 $m^3$ zu 400 - 500 Atm. Betriebsdruck notwendig. Dazu kämen Wasserstoffanlage, Vorratsbehälter, Extraktions- u. Destillationsanlage, Pumpen u. Kompressoren, Schwefelwiedergewinnung evtl. Alkalierzeugung. Die Kosten für eine solche Anlage dürften mit 30 Millionen nicht zu hoch geschätzt sein. Dies bedeutet einen Aufwand von Amortisation und Zinsen von RM 160.-- / Tonne Produkt. Es ergibt sich also für die Tonne Rohprodukt

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Materialkosten = | RM 228.-- | 81.-- |
| Verarbeitungskosten = | " 250.-- | 250.-- |
| Anlage-Kosten = | " 160.-- | 160.-- |
| zusammen | RM 638.-- | 491.-- |

Berücksichtigt man nun, daß von diesem Rohprodukt nur etwa die Hälfte destillierbar ist und für eine Verwertung überhaupt in Frage kommt, daß die destillierbaren Anteile wiederum bei den Alkoholen bis zu 50 % Kohlenwasserstoffe enthalten, von denen sie nicht getrennt werden können, so ergeben sich für evtl. verwertbare Produkte wenig aussichtsreiche Gestehpreise. Die Aussicht, die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens etwa durch Anwendung der Buchenholzablauge mit ihrem etwas sauerstoffreicheren Ligninanteil oder durch Mitverwendung von Katalysatoren zu erhöhen, sind nach unseren Erfahrungen als gering zu beurteilen.

Zusammenfassung.

Nach dem FREUDENBERG'schen Verfahren wird aus der Sulfitablauge ein aus Alkoholen, Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Säuren bestehendes Rohprodukt erhalten. Aus diesem Rohprodukt lassen sich

chemische Individuen kaum isolieren. Technisch verwertbare Produkte konnten nicht in nennenswerten Mengen erhalten werden. Das Verfahren erfordert hohe Anlagekosten und einen erheblichen Aufwand an zusätzlichen Chemikalien. Es ist umständlich und schwierig durchführbar. In Anbetracht des geringen Wertes der Reaktionsprodukte bietet auch die evtl. Durchführung eines grösseren technischen Versuches wenig Anreiz. Die Versuche wurden deshalb in diesem Stadium abgebrochen.

Herr Prof. FREUDENBERG wurde von unseren Ergebnissen am 19. Juni 1941 persönlich unterrichtet. Die Einzelheiten unserer Arbeiten sind in den Labor.-Berichten vom 16.6.1941 und vom 2. Oktober 1941 enthalten.

Nr. 443

Betriebskontrolle

Nr. 443

1939

Berichte der Betriebskontrolle Oppau

# Kolben-Druckmessgeräte,

## ihre Entwicklung u. Anwendung

von Dr. P. Gmelin u. Dipl. Ing. L. Frank

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
LUDWIGSHAFEN AM RHEIN

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Betriebskontrolle

20. August 1942. Fr.

1041

# Kolben-Druckmeßgeräte,

## ihre Entwicklung und Anwendung.

A. Einleitung: Überblick über die Entwicklung bis Mitte 1942.

B. Differenzdruckschreiber.

I. Übersicht.

II. Aufbau.

III. Wirkungsweise.

IV. Entwicklungsarbeiten.

a) Meßwerk.
b) Anzeige-Vorrichtung.
c) Antriebs-Motor.
d) Schmierung.
e) Absolute Eichung.
f) Verschleiß.

V. Besondere Merkmale.

1) Große Meßgenauigkeit.
2) Große Einstellgeschwindigkeit.
3) Leichte Anpassung an die Betriebsverhältnisse.
4) Zusatzeinrichtungen:
   a) Handantrieb.
   b) Kontakt-Einrichtung.
   c) Fernsender.
   d) Prüfeinrichtung.
   e) Nullpunktsunterdrückung.
   f) Nullpunkts-Erhöhung.

VI. Anwendung.

C. Absolutdruck-Meßgeräte.

I. Übersicht.

II. Kolbenabsolutdruck-Schreiber, Type KADS.

III. Kolbenabsolutdruck-Anzeiger, Type KADA, ND 700.

1) KADA, ND 700
2) KADA, ND 2500

D. Zusammenfassung.

1062

# Kolben-Druckmeßgeräte, ihre Entwicklung und Anwendung.[1)]

**A. Einleitung:** Überblick über die Entwicklung der Kolben-Druckmeßgeräte in der Betriebskontrolle von 1919-Mitte 1942.

Zur Vermeidung unhandlicher Bauarten mit erheblichem Werkstoff-Aufwand und großem Platzbedarf wurde bei der Herstellung von Absolutdruck- und Differenzdruckmessern auf das altbekannte Prinzip des mit Gewicht oder Feder belasteten, ölgeschmierten Drehkolbens zurückgegriffen, das insbesondere bei hohem Betriebsdruck gegenüber Membran- oder Bourdonfeder-Meßwerken den Vorteil größerer Genauigkeit und völliger Ermüdungsfreiheit besitzt.

Das Drehkolben-Prinzip wurde in folgenden Ausführungen erst für die Eichung von Hochdruck-Manometern bis zu 1500 atü, dann für die Registrierung von hohen absoluten Drucken und von kleinen Druckdifferenzen bei hohen absoluten Drucken verwendet. Dabei wurde größter Wert auf die Benutzung möglichst kleiner Kolbenquerschnitte gelegt, um auch bei höchsten Drucken (bis 2500 und später 5000 atü) mit wesentlich kleineren Gewichten bzw. schwächeren Federn auszukommen, als dies bisher üblich war.

Die ersten beiden Konstruktionen vom Jahr 1919 betrafen eine Prüfstation für Manometer bis 500 atü mittels 4 mm ∅ Kolben mit von Hand drehbaren Belastungsgewichten und eine zweite bis 1500 atü mit Hg-Säulen-Belastung eines von 4 auf 120 mm ∅ übersetzten, motorisch mittels Exzenter quer zur Kolbenachse hin und her bewegten Kolbens.[3)] Beide Konstruktionen wurden 1920 von Dr.Gmelin der P.T.R., Berlin-Charlottenburg, zur Prüfung vorgelegt u.von dort /gut geheißen. Sie ergaben eine Meßgenauigkeit von unter ± 0,2 %.

Eine 3.Ausführung[2)] wurde 1924 ebenfalls mit 4 mm ∅ Kolben für die Registrierung von 1000 atü mit Hilfe von 3 parallel zueinander über einen Teller

---

1) hierüber wurde zuletzt auszugsweise beim Erfahrungsaustausch der Hydrierungs-Betriebskontrolle in Lu 1 am 13.4.42 berichtet.

2) Labor-Journal Dr.Gmelin Nr.V, S.102 (23.1.1924).

3) Ähnlich wie bei Amagat, Ann.Chim.phys.(6) 29, 68.1893.

-/-

auf den Kolben wirkenden Indikatorfedern für 24 kg mit 6 mm Hub und Übersetzung 1:3 improvisiert, wobei ohne Drehung des Kolbens bei jeweils kurzer Bemutzung für Eichzwecke zwischen 500 und 1000 atü die Fehlergrenzen gegen ± 2 % lagen, da bei dem Instrument die Ruhereibung nicht beseitigt war.

Die erste Konstruktion für die Messung von kleinen Druckdifferenzen bei höheren Drucken (z.B. 1 atü bei 100 atü) wurde zwecks Vermeidung von Hg für Dampf-Mengenregistrierung (Kolbendruckwaage vom März 1923) zum Anschluß an eine Dampfdrosselscheibe durchgeführt, wobei zwecks Erreichung ausreichender Verstellkraft Kolben mit wesentlich größerem Querschnitt (30 mm ∅) in horizontaler Lagerung mit mechanischer Radiziervorrichtung des rund 20 mm langen Kolbenhubs benutzt wurde. Die Ruhereibung wurde mittels eines Rüttelmagneten beseitigt, jedoch scheiterte diese Ausführung an der trotzdem zu großen Kolbenreibung und an der raschen Abnützung durch das Rütteln. Zwei von Dr.Sellin[2] 1928 angegebene Konstruktionen für Differenzdruckregistrierung bei 250 atü mit ebenfalls wesentlich größerem Kolben (25 mm ∅ mit dem nahe zu 40fachen Querschn gegenüber dem 4 mm ∅ Kolben) mit starken Antriebs-Motor wurden einige Monate in unserer Ammoniakfabrik für Registrierung von 0-10 kg/cm$^2$ Differenzdruck mit 10 bzw.200 mm Diagrammhöhe benutzt. Da sich der große Kolbenquerschnitt als nachteilig erwies, wurde das Instrument nicht weiter verwendet.

Bei der 1935 bis 1938 durch Dr.Gmelin neu aufgenommenen Entwicklung von zunächst für Eichzwecke, dann für fliegende Benutzung und schließlich für Dauerregistrierung in den Hochdruck-Betrieben bestimmten Apparaten, wurden die großen Kolbenquerschnitte, mit Ausnahme einer hier nicht behandelten, radizierenden Ausführung für Mengenschreiber, endgültig verlassen. Die Entwicklung der Differenzdruckschreiber hatte Ende 1936 durch die Forderungen der Hydrierwerke v. Differenzdruckmessungen bei Betriebsdrucken von 700 atü einen besonders starken Antrieb bekommen. Über die neuere Entwicklung beider Bauarten 1935 und 1937[3] hat Dr.Gmelin auf der I.G.Austauschsitzung in Höchst am 1.5.37 vorgetragen (s.a.Akt.Not.d.Betr.Kontr.Op 37011 mit Abbildungen der damaligen Ausführungen).

---

1) Labor-Journal Dr.Gmelin Nr.V, S.97, 13.3.1923.

2) s.Arb.Bes.Bl.260 u.284 d.Betr.Kontr.Op v.26.11.1928 u.16.5.1929.

3) bis dahin konstruktiv unterstützt durch Herrn Ing.Reffert.

-/-

-/-

1963

[redacted]rfed[redacted]it 6 mm Hub und Über-
ohne Drehung des Kolbens bei jeweils kurzer Benutzung
1000 atü die Fehlergrenzen gegen ± 2 % lagen,
ibung nicht beseitigt war.

essung von kleinen Druckdifferenzen bei höheren
wurde zwecks Vermeidung von Hg für Dampf-
waage [redacted] zum Anschluß an eine
, wo[redacted]ung ausreichender Ver-
grö[redacted] (30 mm ∅) in horizontaler
erwor[redacted]d 20 mm langen Kolben-
ung wurde mittels eines Rüttelmagneten be-
Ausführung an der trotzdem zu großen Kolben-
ung durch das Rütteln. Zwei von Dr.Sellin[2])
für Differenzdruckregistrierung bei 250 atü
Kolben (25 mm ∅ mit dem nahe zu 40fachen Quersch
t starken Antriebs-Motor wurden einige Ko-
ir Re[redacted] 0-10 kg/cm² Differenz-
ahlb[redacted]h der große Kolbenquer-
urde[redacted]icht weiter verwendet.

elin [redacted]nen Entwicklung von
fliegende Benutzung und schließlich für
ck-Betrieben bestimmten Apparaten, wurden
t Ausnahme einer hier nicht behandelten, re-
schreiber, endgültig verlassen./Die Entwick-
hatte Ende 1936 durch die Forderungen der
assun[redacted]triebsdrucken von 700 atü
heko[redacted]uere Entwicklung bei-
Dr.[redacted].Austauschsitzung in
,a.Al[redacted]tr.Op 37011 mit Ab-
ngen).

S.97, 13.3.1923.

r.Kontr.Op v.26.11.1928 u.16.5.1929.

tützt [redacted] Herrn Ing.Reffert.

-/-



1964

Die neueste Entwicklung einschließlich des Baues größerer Serien von Differenzdruckschreibern nach den endgültigen Konstruktionen wurde Mitte 1938 von Dipl.-Ing.Frank durchgeführt, der auch die Erfahrungen in unserem Entwicklungslaboratorium und in den Betrieben verschiedener I.G.- und ihr angeschlossener Werke gesammelt hat. Er hat im wesentlichen in den nun folgenden Abschnitten die Entwicklung seit 1935, den Aufbau der neuesten, bereits bewährten Typen von Kolben-Differenzdruck- und Absolutdruckmessern (anzeigende und schreibende) und die daran gesammelten Erfahrungen wiedergegeben.

B. Differenzdruckschreiber.

I. Übersicht:

Für die Herstellung von Differenzdruck-Meßgeräten mit Sperrflüssigkeit (Ringwaagen, Schwimmermanometern) liegt eine Grenze der praktischen Ausführung bei Druckunterschieden von mehr als 1 kg/cm², weil selbst bei Verwendung von Quecksilber als der schwersten Sperrflüssigkeit, für die Unterbringung der Flüssigkeitssäule Längenabmessungen der Geräte (z.B. der Ringtrommel oder der Schwimmergefäße) von mehr als 800 mm notwendig sind. Zwar wurden für die ersten Druckdifferenzmessungen in unserer Ammoniakfabrik mittels besonderer, sehr sperriger Anordnungen (z.B. 10fach-Ringwaage) Meßbereiche bis zu 10 at bei 220 atü beherrscht, doch waren alle derartigen Hilfsmittel zu schwierig zu bedienen. Da ihr Ersatz durch Federmeßwerke aus den oben erwähnten Gründen (zu kleine Meßgenauigkeit und Ermüdbarkeit des Federmaterials) auch nicht befriedigte, gingen wir aufgrund der Erfahrungen bei den ersten Absolutdruckmessern auch für die Differenzdruckmessung zum Kolbenprinzip über, zunächst für Meßbereiche bis höchstens 10 at bei 250 atü, die aufgrund der oben kurz erwähnten Ansprüche der Hydrierwerke auf 60 at Druckdifferenz bei 700 atü erhöht wurden.

Späterhin wurde der Anwendungsbereich wesentlich erweitert, sodaß nach dem gegenwärtigen Stand das Differenzdruck-Gebiet von 0,1...100 kg/cm² mit den Kolben-Meßgeräten (kleinster Meßbereich 0...3 kg/cm², größter Meßbereich 0...100 kg/cm²) einwandfrei erfaßt werden kann.

-/-

Bisher wurden ca. 120 Geräte geliefert. Ein großer Teil hat bereits in mehrjähriger Laufzeit seine Zuverlässigkeit bewiesen und den Betrieben wertvolle Dienste geleistet.

Es sei hier vor dem Übergang zur Beschreibung der Differenzdruck-Schreiber noch bemerkt, daß diese Instrumente auch ohne Schreibeinrichtung, d.h. nur für Anzeige ausgeführt werden und in dieser vereinfachten und leichten Bauart auch für fliegende Messungen in den Betrieben verwendet werden können.

## II Aufbau (Bild 1168 Anlage 4 und Prinzipzeichnung Bild 1167, Anlage 1).

In einem Druckzylinder (1) mit der Plusdruck-Anschlußleitung (34) und der Minusdruck-Anschlußleitung (37) ist der Kolben (3) mit der Kolbenstange (13) senkrecht beweglich angeordnet. Die Kolbenstange wird durch die beiden Stopfbüchsen (36 u. 39) abgedichtet. Die Dichtung des Kolbens gegenüber den auf seine beiden Stirnseiten wirkenden Meßdrücke erfolgt durch die Büchse (2), welche durch die Verschraubung (43) im Zylinder (1) druckdicht festgehalten wird. Die Kolbenstange ist über ein Kugellager (14) und ein dünnes Stahlband (16) an einer Kreisbahn-Führung des Winkelhebels (17) aufgehängt. Der Winkelhebel (17) (Gewichtspendel) ist mit verstellbaren Belastungsgewichten (18, 18a) versehen und kann seine Ausschlagsbewegung über das Zahnrad (20) auf den Zeiger (22) übertragen, der vor der Skala (23) angeordnet ist. Durch Zahnrad (24) und Segment (25) wird die Zahnstange (26) betätigt, welche in Rollen (27) gelagert ist und die Schreibfeder (29) trägt. Die Aufzeichnung erfolgt auf einem ablaufenden Diagrammstreifen (30) mit 200 mm nutzbarer Schreibbreite.

Die Kolbenstange wird durch den Elektromotor (4) mit Getriebe (5) in drehende Bewegung gesetzt (n = 60 U/min). Der Antrieb erfolgt über die Zahnräder (6 u. 7) und die mit 2 vertikalen Führungen versehene Hülse (8), in welche eine gabelartige Verlängerung der Kolbenstange (13) mit

-/-

den Kugellagern (11) und 12) eingreift. Der Druckraum des Zylinders (1) mit den Anschlußleitungen (34u) und (37u) sowie den Behältern (35) und (38) sind mit Öl gefüllt.

III. Wirkungsweise.

Die Druckdifferenzbildung erfolgt vollkommen fehlerfrei dadurch, daß die beiden Drucke, deren Differenz gebildet werden soll, in entgegengesetzter Richtung auf die Stirnseiten des Kolbens wirken. Die Anordnung ist so getroffen, daß eine nach unten gerichtete Kraft entsteht, die dem Druckunterschied und der Kolbenstirnfläche verhältnisgleich ist. Die Kolbenkraft wird über die Kolbenstange (13), das Kugellager (14) und das Stahlband (16) auf das Gewichtspendel (17, 18) übertragen und durch den Ausschlag des Pendels nach dem Prinzip der Neigungswaage ausgewogen. Das Gewicht des Kolbens und seiner Antriebsteile ist durch ein Gewicht bzw. den Hebel (51) am Gewichtspendel (17) ausgeglichen, sodaß die Messung von Null ab erfolgt. Die Ruhereibung an den Dichtungsstellen wird durch ständiges Drehen des Kolbens beseitigt, sodaß selbst bei hohem Betriebsdruck eine ungehinderte Hubbewegung des Kolbens möglich ist.

Der Ausschlag des Gewichtspendels ($\alpha_{max} = 20^{o}$) ändert sich bei linearem Anstieg des Druckunterschieds proportional sin $\alpha$. Da das Diagrammpapier gleichmäßig geteilt ist, ergeben sich geringe Anzeigefehler, die jedoch infolge des kleinen Pendelausschlags ($\alpha_{max} = 20^{o}$) durch die Einstellung des Geräts bei der Eichung weitgehend berücksichtigt werden können. Wird die Einstellung so vorgenommen, daß das Gerät bei 0,7 vom Endwert ($\alpha = 14^{o}$, Einstellpunkt B, vgl. Anlage 2) genau richtig zeigt, so liegen die prinzipiellen Anzeigefehler über dem gesamten Ausschlag zwischen -0,3 % und +0,5 % vom Sollwert.

Die Schmierung des Kolbens und der Kolbenstange erfolgt durch das im Druckzylinder (1) befindliche Öl. Das Ölgefäß (35) (ca. 100 $cm^3$) dient als Vorratsbehälter für das an den Dichtungsstellen austretende Öl. Der Ölaustritt an den äußeren Stopfbüchsen (36, 39) ist unerheblich und beträgt bei richtiger Einstellung nur einige $mm^3$/Tag. Der Öldurchgang an der inneren Büchse (2) liegt je nach den Betriebsverhältnissen in der Größenordnung von [illegible]10 $cm^3$/Tag. Dieses von der Plusdruckseite nach der Minusdruckseite übertretende Schmiermittel sammelt sich im Behälter (38) und kann durch

-/-

1067

öffnen des Rücklauf-Ventils (40) unter natürlichem Gefälle zum Teil wieder in das Gefäß (35) zurückgeleitet werden. Durch diese Maßnahme, die täglich bei der Nullpunktsprüfung durchgeführt werden soll, ist es möglich, mit dem vorhandenen Ölvorrat 1 Monat ohne Nachfüllung auszukommen.

## IV. Entwicklungsarbeiten.

In den letzten Jahrzehnten sind weder praktische Ausführungen noch Schriftums-Angaben über Druckdifferenz-Meßgeräte mit Kolben-Meßwerk für Dauerfassung bekannt geworden, aus denen Hinweise für die bauliche Gestaltung zu entnehmen waren. Es mußte deshalb damit gerechnet werden, daß die zunächst hergestellten Versuchsgeräte (vgl. Aktennotiz vom 19.5.37) auf Grund der gewonnenen Betriebserfahrung späterhin Änderungen im Aufbau und in der Ausbildung einzelner Bauteile erfahren würden.

### 1.) Meßwerk.

Es zeigte sich zunächst, daß die zur Kraftübertragung vom Kolben nach dem Gewichtspendel verwendeten Zahnstangen und Zahnräder der Betriebsbeanspruchung, insbesondere den von Kolbenpumpen hervorgerufenen Belastungsstößen infolge des Zahnspieles und der großen Beschleunigungskräfte auf die Dauer nicht gewachsen waren. Durch Verwendung eines dünnen, hochbeanspruchten Stahlbandes, konnte eine spielfreie Übertragung erreicht werden. Gleichzeitig wurde durch den Fortfall der Zahnkörper mit ihren Lagerungen der Gesamtaufbau wesentlich einfacher und leichtgängiger.

Bei den ersten Apparaten war häufig nach kurzer Laufzeit ein starkes Nachlassen der Empfindlichkeit durch Klemmen des Kolbens zu beobachten. Es wurde festgestellt, daß dies hauptsächlich auf Fluchtungsfehler in den 3 Führungsstellen verursacht wurde. Diese Fehler entstanden zum Teil durch ungenaue Bearbeitung, zum Teil durch ungleichmäßige Dehnung des unsymmetrischen Druckzylinders bei hohem Betriebsdruck. Die Bearbeitung wurde inzwischen ständig verbessert. Die Ansprüche an die genaue Fluchtung wurden jedoch durch Verwendung dünner, quer nachgiebiger Kolbenstangen (2,5 mm ∅) erheblich verringert, sodaß die erwähnten Schwierigkeiten heute überwunden sind.

-/-

1067

[redacted]chem Gefälle zum Teil wie
Durch diese Maßnahme, die
g durchgeführt werden soll, ist es mög-
at 1 Monat ohne Nachfüllung auszukommen

der praktische Ausführungen noch Schri
-Meßgeräte mit Kolben-Meßwerk für Daue
[redacted]eise für die bauliche Ge-
hnet werden, daß die zu-
ennotiz vom 19.5.37) auf
rhin Änderungen im Aufbau
Bauteile erfahren würden.

die zur Kraftübertragung vom Kolben n
en Zahnstangen und Zahnräder der Betri
den von Kolbenpumpen hervorgerufenen B
nd der großen Beschleuni
. Durch Verwendung eines
nte eine spielfreie Über
durch den Fortfall der Z
der Gesamtaufbau wesentlich einfache

r häufig nach kurzer Laufzeit ein star
eit durch Klemmen des Kolbens zu beoba
daß dies hauptsächlich auf Fluchtunge
wurde. Diese Fehler entst
zum Teil durch ungleichr
inders bei hohem Betrie
ständig verbessert. Die
htung wurden jedoch durch Verwendung d
angen (2,5 mm ∅) erheblich verringert,
ten heute überwunden sind.



1068

2) Anzeige-Vorrichtung.

Zur Umwandlung des Pendelausschlages in eine Hubbewegung für die Schreibfeder wurde eine Zahnstange verwendet, die auf 2 Rollen gelagert und durch 2 Gegenrollen gesichert war. Diese Lagerung verursachte häufig Störungen durch Klemmen bei zu harter Einstellung oder durch Herabfallen bei zu großem Spiel. Durch Anbringung kleiner Zusatzgewichte wurde der Schwerpunkt der Zahnstange unter die Rollenlaufbahn verlegt. Ein Herabfallen ist jetzt nicht mehr möglich. Die Gegenrollen konnten fortfallen. Durch größeren Rollen-∅ wurde gleichzeitig die Reibung erheblich verringert.

3) Antriebsmotor.

Für den Kolben-Antrieb wurden bisher Einphasen-Motoren (220 V, 20 Watt, Hilfswicklung und Kondensator) mit Oberflächenkühlung verwendet. Die in einzelnen Fällen beobachteten Schäden an den Lagern und Schneckenrädern dürften zum größten Teil auf die sehr starke Erwärmung der Motoren und die dadurch beeinträchtigte Schmierung zurückzuführen sein. Die künftig zum Einbau gelangenden Motoren werden mit Gebläsekühlung ausgerüstet, außerdem sind die Wicklungen so bemessen, daß die Motoren in eingeschaltetem Zustand dauernd bis zum Stillstand abgebremst werden können, ohne sich unzulässig zu erwärmen.

4) Schmierung.

Durch Vergrößerung der Ölgefäße von 25 $cm^3$ auf 100 $cm^3$ Inhalt wurde der Ölvorrat erhöht. Eine Füllung reicht jetzt ca. 1 Monat, sodaß die Wartung wesentlich erleichtert ist. Als Schmieröl hat sich Shell 4x (18,5°E bei 50°C) bewährt.

5) Absolute Eichung.

Nachdem eingehende Versuche ergeben hatten, daß durch Verwendung dünner Kolbenstangen und durch die verbesserte Bearbeitung der bewegten Teile und ihrer Lagerung die Reibung selbst bei Betriebsdrucken über 700 atü auf einen unerheblichen Betrag herabgedrückt werden kann, war es möglich, das Gerät auf absolute Grundlage zu stellen.

Dieser Schritt war für die weitere Entwicklung und die praktische Verwendung des Kolbendifferenzdruckschreibers von entscheidender Bedeutung. Bisher mußte die Eichung oder Nachprüfung so vorgenommen werden, daß be-

-/-

1969

de Anschlußseiten des Gerätes entsprechend dem gewünschten Differenzdruck mit 2 verschiedenen Drucken belastet wurden, z.B. mit 705 atü und 700 atü bei 5 kg/cm$^2$ Differenzdruck und 700 atü Betriebsdruck. Diese Einstellung mußte für mehrere Punkte der Skala durchgeführt werden. Die Eichung war zeitraubend und an die Verwendung von 2 Druckmessern und 2 Druckerzeugern gebunden, die mit besonders großer Genauigkeit eingestellt werden mußten (bei dem angeführten Beispiel und einer Fehlergrenze von ± 1 % vom Endwert am Kolbendifferenzdruckschreiber mit einer Fehlergrenze von $1.\frac{5}{700}$ = 0,007 % vom Prüfdruck der Druckerzeuger).

Bei der absoluten Eichung wird die Stirnfläche des Kolbens vor dem Einbau genau ausgemessen. Aus den gefundenen Werten ergibt sich unmittelbar die Verstellkraft, die für 1 at Differenzdruck hervorgerufen wird. Zur Eichung werden dann beide Seiten des Gerätes durch Öffnen des Umgangsventils unter Betriebsdruck gestellt, während an Stelle der hydraulichen Verstellkraft ein genau ausgewogenes Eich- oder Prüfgewicht an die Kolbenstange angehängt wird, das den Ausschlag in gleicher Weise hervorruft wie bisher die beiden Prüfdrucke. Da sich die Kolbenfläche durch Mikrometer und das Prüfgewicht durch Wägung sehr genau bestimmen lassen, liegt die Fehlergrenze bei der absoluten Prüfung erheblich niedriger als bei der früheren Methode. Die Prüfung ist auch wesentlich einfacher und nicht mehr an genau gehende Vergleichsgeräte (Kontroll-Manometer und Druckpressen) gebunden. Es ist daher möglich, die Einstellung oder Nachprüfung des Apparates am Einbauort unter dem vorhandenen Betriebsdruck nur durch Anhängen einiger Gewichte vorzunehmen, wobei gegebenenfalls nicht einmal eine Unterbrechung der Messung notwendig ist. Ein Beispiel für eine solche Prüfung ist aus dem beiliegenden Diagrammstreifen Bild 1278/zu Anlage 4 ersehen. Infolge dieser ausgezeichneten Prüfmöglichkeit dürfte der Kolben-Differenzdruck-Schreiber zur Zeit der einzige Differenzdruck-Messer sein, dessen Anzeige unter höchsten Betriebsdrucken genau kontrollierbar ist.

6) <u>Verschleiß.</u>

Laufende Entwicklungsarbeiten beziehen sich auf die Verringerung des Verschleißes an den Kolbenstangen bei hohen Betriebsdrucken. Eine Kolben-Laufzeit von 1 Jahr wird als ausreichend angesehen, da nach

-/-

gewünschten Differenz-
rden, z.B. mit 705 atü
zdruck und 700 atü Betriebsdruck.
ere Punkte der Skala durchgeführt wer-
und an die Verwendung von 2 Druckmes-
en, die mit besonders großer Genauig-
bei dem angeführten Beispiel und einer
rt am Kolbendifferenzdruckschreiber
Prüfdruck der Drucker-

des Kolbens vor dem
n gefundenen Werten ergibt sich unmit-
r 1 at Differenzdruck hervorgerufen
ide Seiten des Gerätes durch Öffnen
sdruck gestellt, während an Stelle
ein genau ausgewogenes Eich- oder
angehängt wird, das den Ausschlag in
den Prüfdrucke. Da sich
fgewicht durch Wägung
grenze bei der absoluten
ren Methode. Die Prüfung
nd nicht mehr an genau gehende Ver-
er und Druckpressen) gebunden. Es ist
oder Nachprüfung des Apparates am Ein
triebsdruck nur durch Anhängen einiger
ebenenfalls nicht einmal eine Unterbr
. Ein Beispiel für eine solche Prüfun
Anlage 4
streifen Bild 1278 zu ersehen. Info
rfte der Kolben-Differen
zdruck-Messer sein, des
genau kontrollierbar ist.

beziehen sich auf die Verringerung des
gen bei hohen Betriebsdrucken. Eine
l als ausreichend angesehen, da nach

-/-





dieser Zeit eine genauere Untersuchung des Apparates (Reinigung des Antriebmotors und der Getriebteile, der Schreibwerks-Übertragung, der Kugellager, des Druckzylinders, der Ölgefäße usw.) ohnehin notwendig ist und bei dieser Gelegenheit die Auswechselung des Kolbens mit wenigen Handgriffen vorgenommen werden kann.

Bei den in Oppau eingebauten Geräten (größter Betriebsdruck 325 atü) wird diese Laufzeit, welche über $31.10^6$ Umdrehungen des Kolbens umfaßt, in den meisten Fällen erreicht und bei einigen Geräten erheblich überschritten.

## V. Besondere Merkmale.

1) Große Meßgenauigkeit.

Mit dem Gerät läßt sich eine hohe Meßgenauigkeit erreichen, weil die Verstellkraft durch die Wahl der Kolbenfläche sehr groß gehalten werden kann und weil die Kraftmessung nach Art einer Wägung praktisch fehlerfrei und mit größter Zeitkonstante ausführbar ist. Ein besonderer Vorzug gegenüber anderen Meßgeräten ist die Möglichkeit der Nullpunkts-Unterdrückung, welche eine außerordentliche Erweiterung des Meßbereiches oder eine entsprechende Steigerung der Meßgenauigkeit bewirkt.

2) Große Einstellgeschwindigkeit.

Da die Kolbenbewegung und mit ihr die Anzeige ohne Hilfskraft unmittelbar unter dem Einfluß der Druckdifferenz erfolgt und das Verschiebungsvolumen des Kolbens verhältnismäßig klein ist (0,25 bis 1,5 $cm^3$ für Vollausschlag) stellt sich der Apparat bei Meßwert-Änderungen sehr rasch ein. Die Einstellgeschwindigkeit ist infolge der mit dem Betriebsdruck veränderlichen Öl-Zähigkeit druckabhängig. Die anliegenden Einstellkurven (Bild 1276) Anlage 4 lassen die Einstellzeit bei Betriebsdrucken von 0...800 atü erkennen.

3) Leichte Anpassung an die Betriebsverhältnisse.

Der Meßbereich des Kolben-Differenzdruck-Schreibers ist durch 3 Größen bestimmt:

-/-

a) Kolbenfläche oder spezifische Verstellkraft kg/1 at),

b) Gegenkraft oder Größe der Belastungsgewichte,

c) Lage des Nullpunktes.

Um mit einem kleinsten Aufwand an Kolbengrößen und Belastungsgewichten auszukommen, wurden normale Meßbereiche festgelegt, die sich in den Betrieben als vorteilhaft erwiesen haben. So ist es möglich, mit 4 Kolbengrößen und 3 Belastungsgewichten das Differenzdruck-Gebiet von 0...3 kg/cm$^2$ bis 0...100 kg/cm$^2$ zu erfassen.

Die Lage des Nullpunktes kann nach abwärts und nach aufwärts verschoben werden (Nullpunktsunterdrückung z.B. Meßbereich 25...35 kg/cm$^2$, Nullpunktserhöhung z.B. Meßbereich -1...+4 kg/cm$^2$).

Zur Auswechslung des Kolbens muß der Apparat außer Betrieb genommen werden. Die Umstellung des Meßbereiches durch Änderung der Belastungsgewichte oder Verschiebung des Nullpunktes ist in wenigen Minuten durchführbar, ohne daß der Apparat abgestellt wird.

Die Nullpunkts-Unterdrückung ist eine besonders günstige Maßnahme zur Steigerung der Meßgenauigkeit. Liegt z.B. bei einem Meßbereich von 0...20 kg/cm$^2$ der Differenzdruck im Betrieb bei 17 kg/cm$^2$, so kann durch Umstellung auf die Meßbereiche 10...20 kg/cm$^2$ bzw. 15...20 kg/cm$^2$ die Ablesegenauigkeit verdoppelt bzw. vervierfacht werden. Die Veränderung in der Diagramm-Aufzeichnung bei Umstellung des Meßbereiches von 0...30 kg/cm$^2$ auf 20...30 kg/cm$^2$ läßt Bild 1277/Anlage 4 erkennen. Eine Tabelle über die z.Zt. ausführbaren normalen Meßbereiche ist in der Anlage 3 beigefügt.

4) Zusatz-Einrichtungen.

a) Handantrieb.

Bei Ausfall des Antriebmotors kann die Kolbendrehung durch ein Kegelradgetriebe (47) mit Handkurbel (48) vorgenommen werden, sodaß die Messung auch bei elektrischen Störungen aufrecht erhalten bleibt.

b) Kontakt-Einrichtung.

Zur Kontaktgabe für Signalzwecke (Alarm) oder für elektrische Steuereinrichtungen können ein oder zwei verstellbare Quecksilber-

-/-

[redacted]kg/l at),
[redacted]e,

Kolbengrößen und Belastungsgewich-
ßbereiche festgelegt, die sich in
esen haben. So ist es möglich, mit
ichten das Differenzdruck-Gebiet
$^2$ [redacted]en.

[redacted]nach aufwärts verscho-
eich 25...35 kg/cm$^2$,
cm$^2$).

ier Apparat außer Betrieb genommen
eiches durch Änderung der Belastungs-
lpunktes ist in wenigen Minuten
t abgestellt wird.

eine besonders günstige Maßnahme zur
[redacted] z.B. bei einem Meßbereich von
i 17 kg/cm$^2$, so kann
g/cm$^2$ bzw. 15...20 kg/cm$^2$
acht werden. Die Verän-
ng bei Umstellung des Meßbereiches
Anlage 4
/cm$^2$ läßt Bild 1277/erkennen. Eine
en normalen Meßbereiche ist in der

[redacted]bendrehung durch ein Ke-
rgenommen werden, sodaß
n aufrecht erhalten

cke (Alarm) oder für elektrische
n oder zwei verstellbare Quecksilber-

-/-





Ringrohr-Kontakte (Höchst- und Niedrigst-Kontakt) (49) vorgesehen werden, die durch den Antriebshebel (50) vom Gewichtspendel betätigt werden.

c) Fernsender.

Durch Anbau eines gasdichten Widerstandsferngebers (Bauart H&B) (44) kann die Anzeige des Gerätes auf ein Kreuzspul-Instrument in beliebiger Entfernung vom Gebergerät übertragen werden.

d) Prüfeinrichtung.

Zur Ausführung der absoluten Prüfung wird in die gabelartige Verlängerung des Kolbens durch eine Öffnung des Gehäuses eine Gewichtsstange (45) mit kugelgelagerter Aufhängevorrichtung eingeschraubt. Das Einschrauben der Stange und das Einhängen des Prüfgewichtes (46) kann bei geschlossenem Geräteschrank und laufendem Antriebsmotor vorgenommen werden. Die Prüfgewichte sind so abgeglichen, daß sie zusammen mit der Gewichtsstange, dem jeweils aufgeschlagenen Prüfwert (kg/cm$^2$ Differenzdruck) entsprechen.

e) Nullpunkts-Unterdrückung.

Die Einrichtung besteht aus einem Hebelarm (51) mit Ausgleichgewicht (53) und dem eigentlichen Unterdrückungsgewicht (52). Dieses Gewicht läßt sich nach Lösen einer Knebelschraube leicht abnehmen und durch Aufstecken von Zusatzgewichten weitgehend vergrößern.

f) Nullpunkts-Erhöhung.

Für die Nullpunkts-Erhöhung wird die gleiche Einrichtung verwendet wie für Absolut-Prüfung. Zum Schutz des Anhängegewichtes gegen äußere Beeinflussung ist ein besonderes Blechgehäuse vorgesehen.

Die beschriebenen Zusatz-Einrichtungen lassen sich in beliebiger Auswahl am Kolben-Differenzdruck-Schreiber anbringen. Sie können auch nachträglich angebaut werden und bieten wesentlich betriebliche Vorteile.

-/-

1073

VI Anwendung.

Kolben-Differenzdruck-Schreiber haben bisher in größerer Anzahl Verwendung gefunden zur Druck-Unterschiedsmessung beim Durchgang strömender Medien durch Hochdruck-Apparaturen. Der Aufbau des Gerätes gestattet Messungen in gleicher Weise an Gas- oder Flüssigkeitsströmen. Es ist nur dafür zu sorgen, daß durch die Meßdruckleitungen keine Stoffe in das Gerät gelangen, welche die Schmierwirkung der Ölfüllung ungünstig beeinflussen.

Wo die Gefahr besteht, daß das Schmiermittel verunreinigt oder zersetzt wird, füllt man die Übertragungsleitungen mit neutralen Gasen oder Flüssigkeiten. Die schematische Anordnung für einige Anwendungsfälle sind in der Anlage 7 dargestellt.

1) Gasmessung (Anlage 7, Bild 1):

Die Mehrzahl der gelieferten Geräte wird für Messungen im Gaskreislauf verwendet. Für den Anschluß sind nur 2 Druckleitungen von 6 mm l.W. notwendig, wobei Entfernungen bis ca. 50 m zwischen Meßstelle und Kolben-Differenzdruck-Schreiber überbrückt werden können.

2) Dampf- und Flüssigkeitsmessung (Anlage 7, Bild 2...4):

a) Dampf (Bild 2):

Bei dieser Messung werden in der Nähe der Meßstelle 2 Ausgleichgefäße angeordnet, die ebenso wie die beiden Übertragungsleitungen mit Kondenswasser gefüllt sind. Damit das Wasser nicht in das Meßgerät eindringt und das spezifisch leichtere Schmiermittel verdrängt, werden 2 Vorlagen angebaut, die etwa zur Hälfte mit Wasser und zur Hälfte mit Schmieröl gefüllt sind. Die Ölmenge von ca. 1 l reicht für viele Monate aus, da das von der Plusdruck-Seite nach der Minusdruck-Seite gelangte Schmiermittel durch Öffnen des Auslaßventils wieder zurückgedrückt werden kann.

b) Kohlebrei (Bild 3):

Bei Messungen an Kohlebrei besteht die Gefahr, daß durch Aschebestandteile etc. das Schmiermittel mechanisch verunreinigt wird, oder daß die Meßleitungen sich zusetzen. Die Leitungen werden daher aus dem Spülgasnetz, dessen Druck etwa über dem Betriebsdruck der Anlage liegt, durch je eine Drosseldüse mit Gas gefüllt. Die Bohrung der Düse soll möglichst eng sein, damit der Gasdurchgang gering ist und die Meß-

-/-

Schreiber haben bisher in größerer Anzahl Verwend
erschiedsmessung beim Durchgang strömender Medien
turen. Der Aufbau des Gerätes gestattet Messungen
oder Flüssigkeitsströmen. Es ist nur dafür zu so
kleit [redacted] te in das Gerät gelangen, wel
Öl [redacted] beeinflussen.
da [redacted] verunreinigt oder zersetzt
bertra [redacted] mit neutralen Gasen oder Flüss
he Anordnung für einige Anwendungsfälle sind in der

7, Bild 1):

elieferten Geräte wird für Messungen im Gaskreislau
Anschluß sind nur 2 Druckleitungen von 6 mm l.W. n
ernung [redacted] m zwischen Meßstelle und Kolben
reib [redacted] len können.

keit [redacted] Bild 2...4):

ung werden in der Nähe der Meßstelle 2 Ausgleichge
ebenso wie die beiden Übertragungsleitungen mit K
sind. Damit das Wasser nicht in das Meßgerät eindr
sch leichtere Schmiermittel verdrängt, werden 2 Vo
die etwa zur Hälfte mit Wasser und zur Hälfte mit
lt sind. Die Ölmenge von ca. 1 ℓ reicht für viele
as vo [redacted] eite nach der Minusdruck-Sei
nitt [redacted] Auslaßventils wieder zurü
h ka [redacted]

d 3):

an Kohlebrei besteht die Gefahr, daß durch Anhaftun
Schmiermittel mechanisch verunreinigt wird, oder d
en sich zusetzen. Die Leitungen werden daher aus d
essen Druck etwa über dem Betriebsdruck der Anlage
Drosseldüse mit Gas gefüllt. Die Bohrung der Düse
sein, damit der Gasdurchgang gering ist und die M





drücke hinter den Düsen sich einwandfrei einstellen können. Durch Einbau eines Ausblase-Ventils und eines Umgangventils zur Drosseldüse besteht die Möglichkeit, die Leitungen auszublasen.

c) Wasser (Bild 4):

Druckdifferenzmessungen bei Wasser oder anderen schweren Flüssigkeiten lassen sich mit Ölvorlagen ausführen, wenn die Flüssigkeiten das Schmieröl nicht angreifen.

d) Benzin:

Für Benzin oder andere Stoffe, die das Schmieröl verdünnen oder zersetzen, wird eine Anordnung mit Gaspufferung (z.B.Stickstoff) in den Übertragungsleitungen gewählt. Die Ausführung entspricht etwa der Darstellung nach Bild 3 für Kohlebrei.

Die Mehrzahl der bisher gelieferten Kolben-Differensdruck-Schreiber ist in Hydrier-Anlagen eingebaut, wo sie zur Druckdifferenzmessung im Gaskreislauf dienen. Die schematische Darstellung nach Anlage 8 zeigt eine vielfach gewählte Schaltung von 4 Geräten, bei der 3 Teilmessungen $\Delta P_1$ .. $\Delta P_3$ und eine Gesamt-Differensdruck-Messung $\Delta P_4$ vorgenommen werden. Auch in der Ammoniakfabrik, in der Butylfabrik und im Dampfbetrieb haben sich die Geräte bewährt.

C. Absolutdruck-Meßgeräte.

I. Übersicht.

Für Betriebsdrücke bis zu 100 kg/cm$^2$ können die unter I beschriebenen Dif-
ferenzdruckmesser verwendet werden. Die Plusseite des Gerätes wird dabei
die Druckmeßstelle angeschlossen, während die Minusseite offen bleibt und
mit der Atmosphäre in Verbindung steht.

Bei allen Kolben-Druckmeßgeräten für Absolut-Druck ist bei gegebenen äuße-
Abmessungen mit steigendem Meßdruck eine Verringerung der Verstellkraft/e
und damit der Genauigkeit bezogen auf die Druckeinheit unvermeidlich. Die
gilt auch für Geräte mit Nullpunkts-Unterdrückung, weil der Platzbedarf d
Unterdrückungsgewichte besonders bei hohem Druck zu groß würde, sodaß aus
hier die Verstellkraft herabgesetzt werden muß.

Bisher ist nur die Ausführung eines Kolben-Manometers von Siem.&Halske A-
Berlin, für niedrige und mittlere Drücke bekannt geworden. Die Übertragun
der dem Meßdruck verhältnisgleichen Kraft erfolgt bei diesem Apparat durc
den auf Druck und Knickung beanspruchten Kolben. Als Gegenkraft ist eine
Zugfeder vorgesehen. Infolge der Knickungsbeanspruchung wird der Kolben-
nach unten zu begrenzt, sodaß diese Bauart für hohe Drucke (700 atü) unge
eignet erscheint.

Bei unseren Geräten ist die Kraftübertragung mittels einer Kolbenstange
durchgeführt, die nur auf Zug beansprucht wird und deren Abmessungen bei
sehr hohen Drücken keiner Einschränkung unterliegen. Die bei dieser Ausf
rung notwendige 2. Dichtungsstelle der Kolbenstange hat sich nicht nachte
lig auf die Arbeitsweise des Gerätes ausgewirkt.

Als Gegenkraft werden allgemein Federanordnungen verwendet. Der Mater
wand für die Federn ist bei größeren Kräften geringer als bei Gewichtsa
deln oder dgl. Die Apparate lassen sich daher gewichtsmäßig leichter ba
was besonders bei tragbaren Geräten für Wandermessung vorteilhaft ist.
meßtechnische Nachteil, daß die unvollkommenen elastischen Eigenschaft
des Federwerkstoffes in die Messung eingehen, wird weitgehend dadurch a
gegliche
Geräten
jederzeit mit wen
Kontrolle bzw. absolute Prüfung durch Gewichtsauflage möglich ist.

verwendet, die Hubbewegung des Kol

II. Kolben-Absolutdruck-Schreiber Type KAD3, ND 700 (Bild 1279, Anlage 5).

Die entwickelte Bauart gestattet die fortlaufende Aufzeichnung von Drucken im Gebiet von 1...700 kg/cm$^2$. Zur Anpassung an die verlangten Betriebsverhältnisse wird die Größe der Kolbenfläche den vorhandenen Federn entsprechend eingerichtet. Eine nachträgliche Änderung der Meßbereiche ohne Ausbau des Kolbens ist möglich durch Auswechseln der Federn oder durch Anbau einer Einrichtung zur Nullpunktsunterdrückung.

Die Verstellkraft wurde möglichst hoch gewählt und liegt je nach Höchstdruck zwischen 1000 g/at (Meßbereich 0...1 kg/cm$^2$) und 30 g/at (Meßbereich 0...700 kg/cm$^2$). Durch Nullpunkts-Unterdrückung kann eine Vergrößerung der Verstellkraft erreicht werden, was besonders bei höherem Druck vorteilhaft ist. Die Gewichte zur Nullpunkts-Unterdrückung sind unterteilt (von 100 zu 100 kg/cm$^2$) und lassen sich nach während des Betriebes leicht auf einen Gewichtsteller auflegen. Die äußeren Abmessungen des Gerätes und die sonstigen Einzelteile für den Antrieb des Drehkolbens und die Betätigung des Schreibwerkes sind die gleichen wie bei dem Kolben-Differenzdruck-Schreiber. Das Ölgefäß für die Kolbenschmierung konnte wesentlich kleiner gehalten werden, weil hier nur die beiden nach außen führenden Dichtungsstellen mit Schmiermittel zu versorgen sind.

Die Geräte sind für den Einbau von Alarmkontakten und elektrischen Fernsendern eingerichtet. Betriebserfahrungen mit den Apparaten liegen noch nicht vor. Es sind jedoch mehrere Geräte für verschiedene Betriebsverhältnisse in der Werkstatt nahezu fertiggestellt.

III. Kolben-Absolutdruck-Anzeiger Type KAD4.

Zur Ausführung von Wandermessungen an Hochdruck-Anlagen und zum Vergleichsgerät für Federmanometer wurden die Kolben-Absolutdruck-Anzeiger in 2 Druckstufen entwickelt.

Anlage 5.

1) KAD4, ND 700 (Bild 1280) / Prinzip- und Ausführung: 1282-1285, Anlage 5 u. 6).

Diese Bauart kann eingerichtet werden für alle Drucke von 1...700 kg/cm$^2$. Die Verstellkräfte liegen in denselben Bereichen wie bei den Kolben-Absolutdruck-Schreibern. Als Gegenkraft wird auch hier eine auswechselbare Druckfeder verwendet. Die Hubbewegung des Kolbens wird durch eine Zahn-

radübersetzung auf einen Zeiger übertragen, der über einer Rundskala von ca. 300 mm ∅ angeordnet ist.

Das Gerät wird in der normalen Ausführung mit Handkurbel und Kegelrad-Antrieb für die Kolbendrehung ausgerüstet (Bild 1282, Anlage 5). Es ist für den Kolben-Antrieb mit einem Handgriff versehen und kann gegebenenfalls in einem Tragkoffer untergebracht werden (Bild 1285, Anlage 6). Für besondere Fälle kann ein leichter Antriebsmotor (nicht explosionssicher) an den Fuß des Gerätes angesetzt werden (Bild 1283, Anlage 6). Das Gewicht beträgt ca. 18 kg. mit Tragkoffer.

Auch dieses Gerät kann mit Nullpunkts-Unterdrückung ausgerüstet werden. Zu diesem Zweck wird der Apparat auf einen Gewichts-Untersatz gestellt, welcher das auf einer Hubschraube liegende Unterdrückungsgewicht enthält. Das Gewicht ist in der gleichen Weise wie beim KADS mit einem Stahlband an der Kolbenstange befestigt, wobei die Kraftumlenkung durch eine kugelgelagerte Rolle erfolgt. (Bild 1284, Anlage 6)

Durch Verschiebung des Gerätes auf dem Untersatz kann das Unterdrückungsgewicht auch als Prüfgewicht für die absolute Eichung verwendet werden, wobei es in umgekehrter Richtung auf den Kolben wirkt.

2) <u>KADS, ND 2500 (Prinzip: Bild 1280, Ausführung: Bild 1281, Anlage 5).</u>

Die Ausführung des Gerätes ist etwa die gleiche wie für ND 700, wobei die unter Druck stehenden Teile entsprechend kräftiger bemessen wurden. Die Kolbendrehung wird durch einen explosionsgeschützten Wechselstrom-Motor bewirkt. Nullpunkt-Unterdrückung ist bei dieser Ausführung nicht vorgesehen. Die Prüfung des Gerätes durch Anhängen von Gewichten an die Kolbenstange ist dagegen in derselben Weise wie bei ND 700 möglich.

Bisher wurde ein Gerät (ND 700) mit einem Meßbereich von 0 bis 140 kg/cm² hergestellt, das für Druckmessung in Höchstdruckdampf-Anlagen (120 Atü) bestimmt ist. Weitere Geräte mit einem Meßbereich 0...350 bzw. 400...750 kg/cm² sind in Arbeit.

Ein Gerät (ND 2500) mit dem Meßbereich 0...2500 kg/cm² ist als Versuchsgerät ausgeführt und wird bereits seit mehreren Jahren als Vergleichsgerät bei der Prüfung von Höchstdruck-Manometern verwendet.

[redacted] über einer Rundskala

[redacted]len Ausführung mit Handkurbel und Kegelrad-
[redacted]ng ausgerüstet (Bild 1282, Anlage 5). Es ist für den
[redacted]ff versehen und kann gegebenenfalls in einen
[redacted]rden (Bild 1285, Anlage 6). Für besondere Fälle kann
(nicht explosionssicher) an den Fuß des Ge-
[redacted]ld 1283, Anlage 6). Das Gewicht beträgt ca. 18 kg.

[redacted]rückung ausgerüstet werden.
[redacted]wichts-Untersatz gestellt,
[redacted]nterdrückungsgewicht ent-
[redacted]der gleichen Weise wie beim KADS mit einem
[redacted]nge befestigt, wobei die Kraftumlenkung durch
erfolgt. (Bild 1284, Anlage 6)

[redacted]rätes auf den Untersatz kann das Unterdrückungs-
[redacted]cht für die absolute Eichung verwendet werden,
[redacted]ichtung auf den Kolben wirkt.

[redacted]g: Bild 1281, Anlage 5).

[redacted]lche wie für ND 700, wobei
[redacted]nd kräftiger bemessen wurden.
[redacted]urch einen explosionsgeschützten Wechselstrom-
[redacted]-Unterdrückung ist bei dieser Ausführung nicht
[redacted]des Gerätes durch Anhängen von Gewichten an die
[redacted] in derselben Weise wie bei ND 700 möglich.

[redacted](ND 700) mit einem Meßbereich von 0 bis 140 kg/cm$^2$
[redacted]uckmessung in Höchstdruckdampf-Anlagen (120 atü)
[redacted]erä[redacted]Bbereich 0...350 bzw.400...750

[redacted]de[redacted].2500 kg/cm$^2$ ist als Versuchs-
[redacted]rd b[redacted]ahreren Jahren als Vergleichsge-
[redacted] Höchstdruck-Manometern verwendet.



D. Zusammenfassung.

Nach einem Überblick über die Entwicklung an Kolben-Druckmeßgeräten in d[redacted] Betriebskontrolle seit 1919 werden die neuesten Bauarten zur Differenzdruck- und Absolutdruck-Messung beschrieben.

Mit dem Aufbau der Hydrierwerke entstand eine starke Nachfrage nach Differenzdruckmessern mit großem Meßbereich bei hohem Betriebsdruck. Die für diesen Zweck bereitgestellten Kolben-Differenzdruck-Schreiber haben sich in mehrjähriger Betriebszeit bewährt. Die verfügbaren Meßbereiche mit denen das Differenzdruckgebiet von 0,1 ... 100 kg/cm$^2$ erfaßt werden kann, sind in einer Zusammenstellung angegeben.

Besondere Merkmale des Gerätes sind die große Meßgenauigkeit, die Möglichkeit der Nullpunkts-Unterdrückung und die Eichung auf absoluter Grundlage, die auch im Betrieb in einfachster Weise vorgenommen werden kann.

Die Verwendung des Gerätes bei der Messung verschiedener Medien, sowie ein Schaltungsbeispiel aus der Hydrierung werden gezeigt.

Bei den Absolutdruck-Messern wurde außer einem Schreibgerät ein leichtes Anzeige-Instrument für kurzzeitige Kontrollmessungen entwickelt. Bei diesem Gerät wurde neben der üblichen Bauart für ND 700 auch eine Ausführung f[redacted] Drucke bis 2500 kg/cm$^2$ hergestellt.

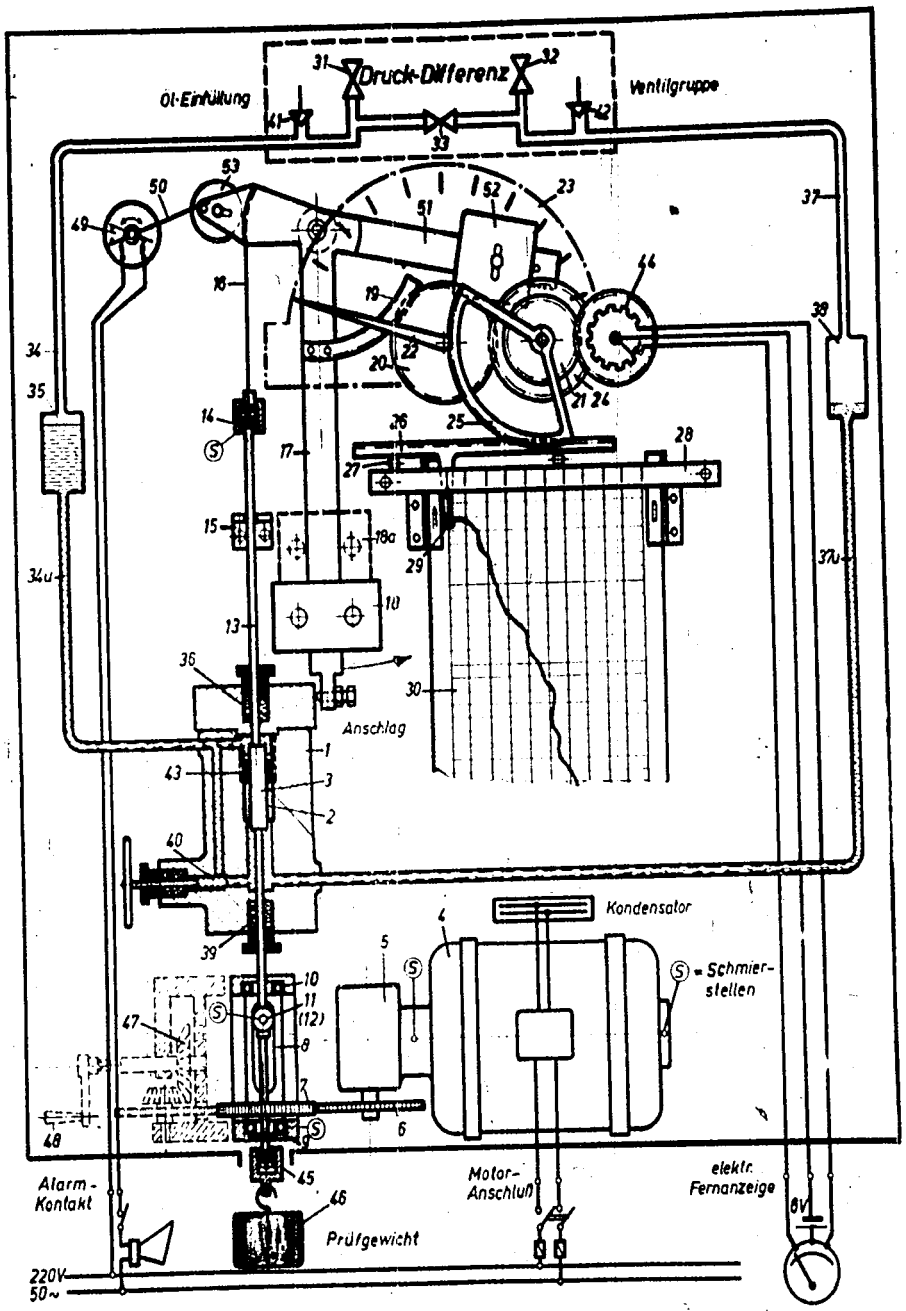
Absolutdruck-Meßgeräten

Von den [redacted] sind bisher nur einige Versuchsmuster praktisch verwende[redacted] worden. Über die serienmäßig hergestellten Geräte liegen noch keine Betriebserfahrungen vor.

Franke

Gundlach

8 Anlagen

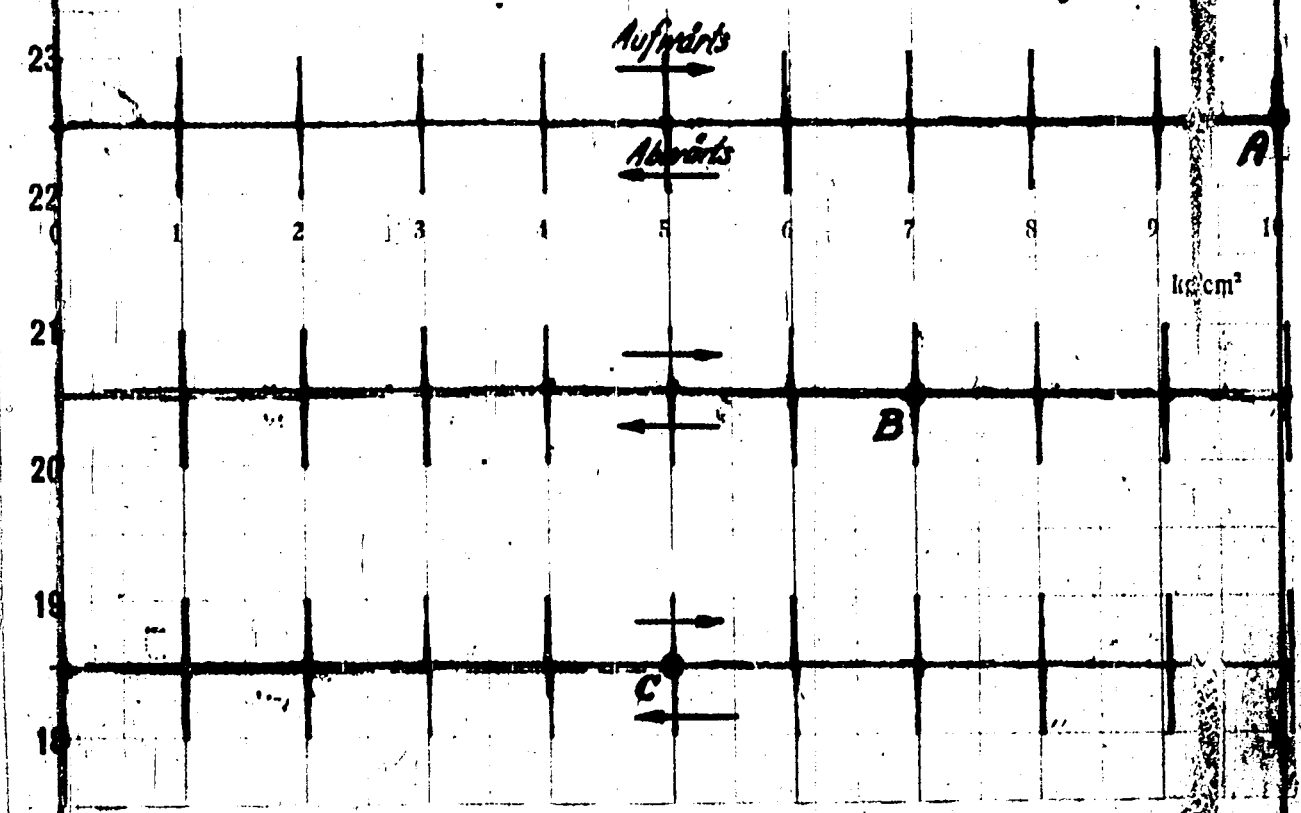



| | | |
|---|---|---|
| **IG** Ludwigshafen a. Rh. 1942 | **Kolben-Differenzdruckschreiber** Type KDDS ND700 | Betriebskontrolle Nr. 1167 |

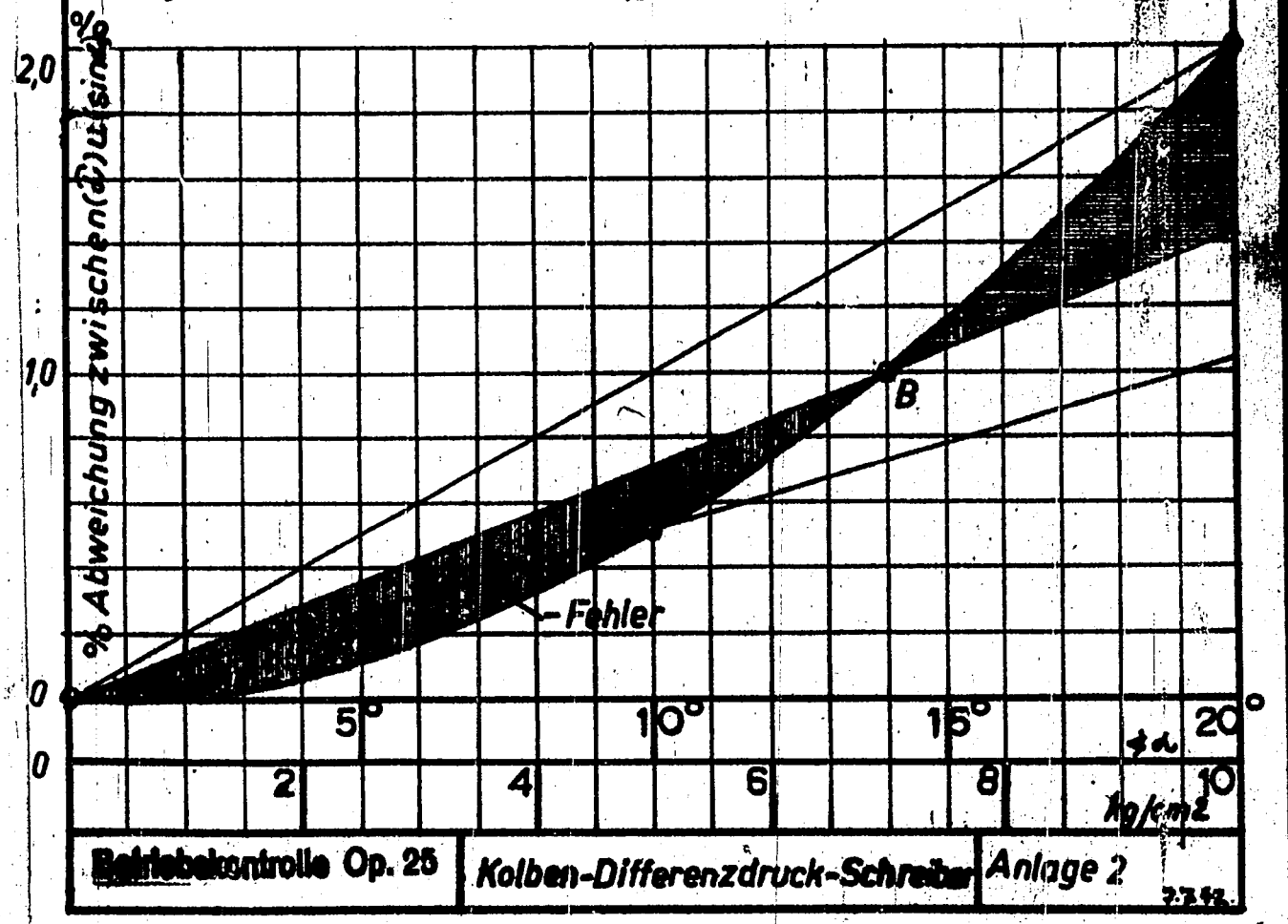
Anlage 1

## Anzeige-Fehler durch den Einfluß von sin $\alpha$ für Pendelausschläge bis $\alpha_{max} = 20°$ (0-10 kg/cm²)

### 1) Versuchsmäßige Bestimmung bei 3 Einstellungen (A, B, C)




### 2) Theoretische Bestimmung durch Fahrstrahlen (OA, OB, OC)




| Betriebskontrolle Op. 25 | Kolben-Differenzdruck-Schreiber | Anlage 2 |
|---|---|---|

7.7.42.

33758

Oppau, den 9.9.1941 Lg.

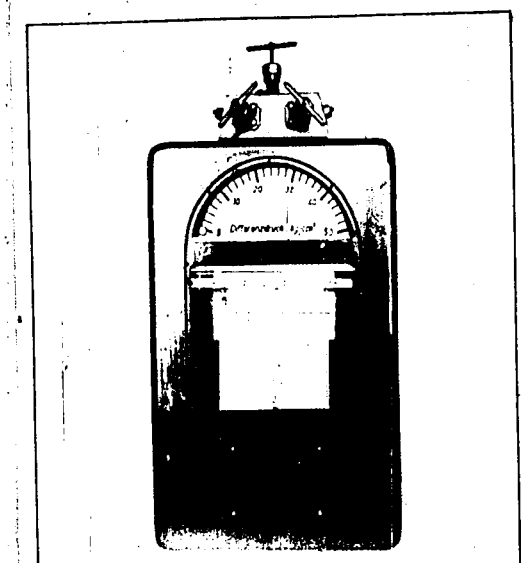
## Kolbendifferenzdruckschreiber: Zusammenstellung der z. Z. ausführbaren Meßbereiche.

1081

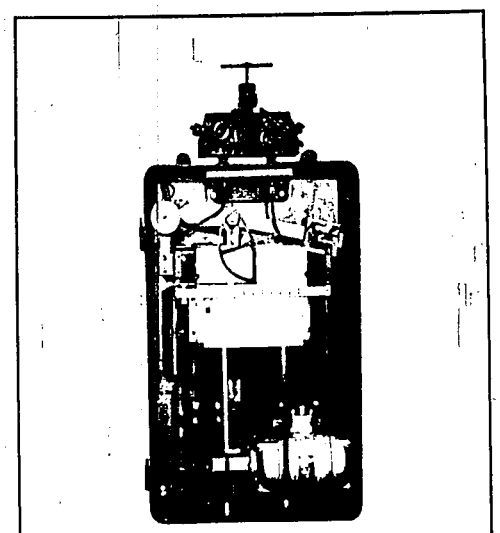
| Kolben Ø mm | Verstellkraft für 1 kg/cm² Diff.-Druck (gr) | Meßbereiche kg/cm² Diff.-Druck | Belastungsgewichte am Vertikal-Pendel (kg) | Unterdrückungsgewichte am Horizontal-Hebel (gr) | Meßbereiche mit Nullpunktunterdrückung kg/cm² min. | max. | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4,36 | 100 gr | 0 - 20<br>0 - 50<br>0 -100 | G1 = 1,1 kg<br>G1 + G2 = 1,1 + 2,3 "<br>G2 + G3 = 2,3 + 5,0 " | min. 20 at = 665 gr<br>max. 40 " = 1330 "<br>u.Zusatzgewichte: 4 " = 133 "<br>20 " = 665 "<br>40 " = 1330 " | 20 - 40<br>20 - 70<br>20 -120 | 100 - 120<br>60 - 110<br>20 - 120 | |
| 5,65 | 200 gr | 0 - 10<br>0 - 20<br>0 - 30<br>0 - 50 | G1 = 1,1 kg<br>G2 = 2,3 "<br>G3 = 5,0 "<br>G2 + G3 = 2,3 + 5,0 " | min. 10 at = 665 gr<br>max. 20 " = 1330 "<br>u.Zusatzgewichte: 2 " = 133 "<br>10 " = 665 "<br>20 " = 1330 " | 10 - 20<br>10 - 30<br>10 - 40<br>10 - 60 | 50 - 60<br>50 - 70<br>40 - 70<br>20 - 70 | |
| 7,56 | 400 gr | 0 - 5<br>0 - 10<br>0 - 20 | G1 = 1,1 kg<br>G2 = 2,3 "<br>G1 + G3 = 1,1 + 5,0 " | min. 5 at = 665 gr<br>max. 10 " = 1330 "<br>u.Zusatzgewichte: 1 " = 133 "<br>5 " = 665 "<br>10 " = 1330 " | 5 - 10<br>5 - 15<br>5 - 25 | 25 - 30<br>25 - 35<br>15 - 35 | |
| 9,09 | 600 gr | 0 - 3<br>0 - 10 | G1 = 1,1 kg<br>G3 = 5,0 " | min. 3 at = 600 gr<br>max. 6 " = 1200 "<br>u.Zusatzgewichte: 1 " = 200 " | 3 - 6<br>3 - 13 | 6 - 9<br>6 - 16 | |

Anlage

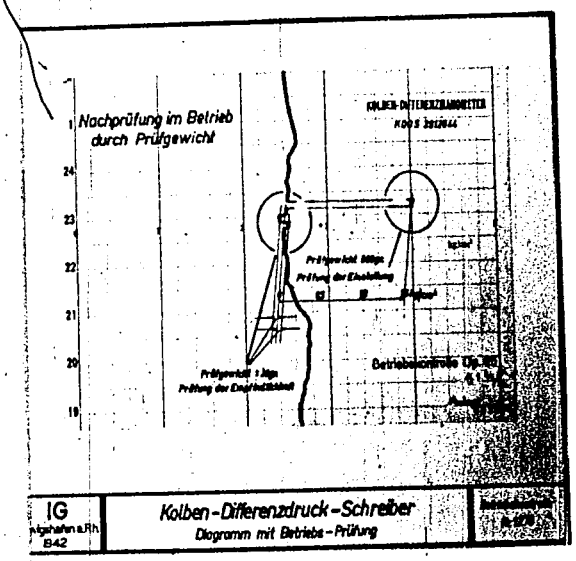
31068



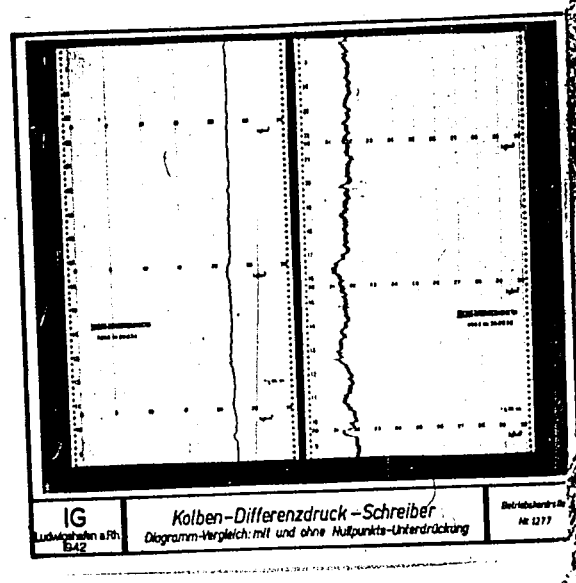
| | | |
|---|---|---|
| J G Ludwigshafen Rh. 1939 | Kolben-Differenzdruckschreiber Type KDDS. ND 700 mit Schrank | Betriebskontrolle Nr. 1158 |



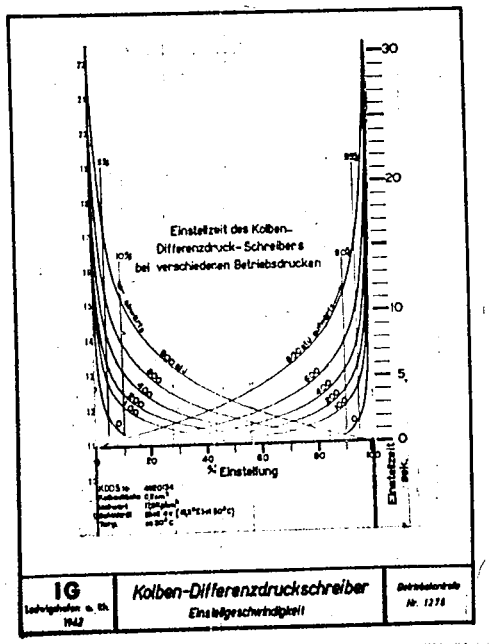
| | | |
|---|---|---|
| IG Ludwigshafen a. Rh. 1942 | Kolben-Differenzdruck-Schreiber Type KDDS ND 700 geaflnet | Betriebskontrolle Nr. 1275 |




| | | |
|---|---|---|
| IG Ludwigshafen a.Rh. 1942 | Kolben-Differenzdruck-Schreiber Diagramm mit Betriebs-Prüfung | |

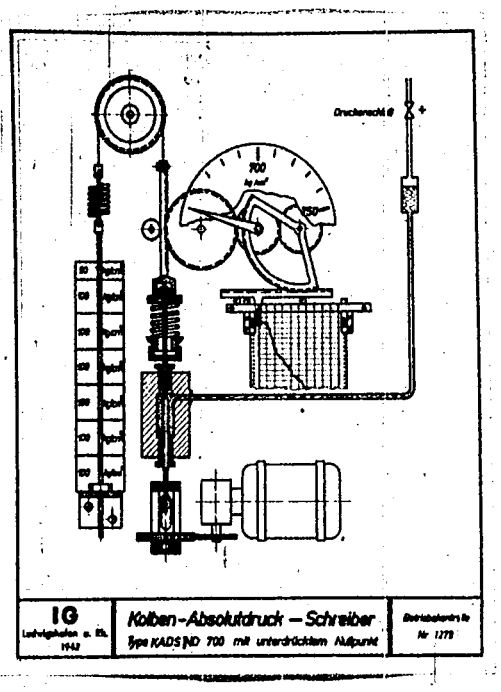


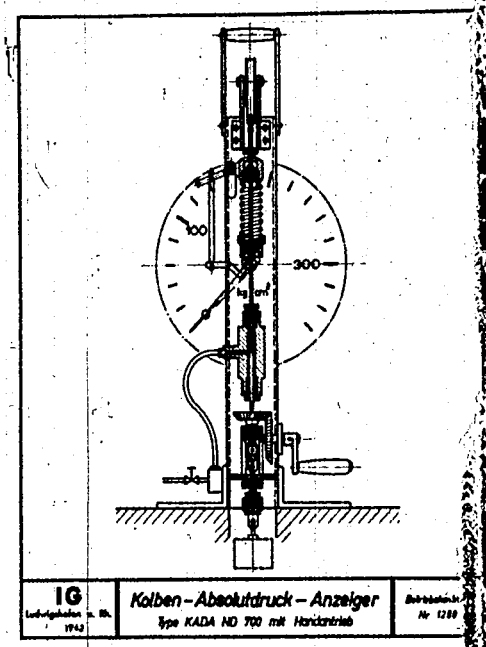
| | | |
|---|---|---|
| IG Ludwigshafen a.Rh. 1942 | Kolben-Differenzdruck-Schreiber Diagramm-Vergleich: mit und ohne Nullpunkts-Unterdrückung | Betriebskontrolle Nr. 1277 |

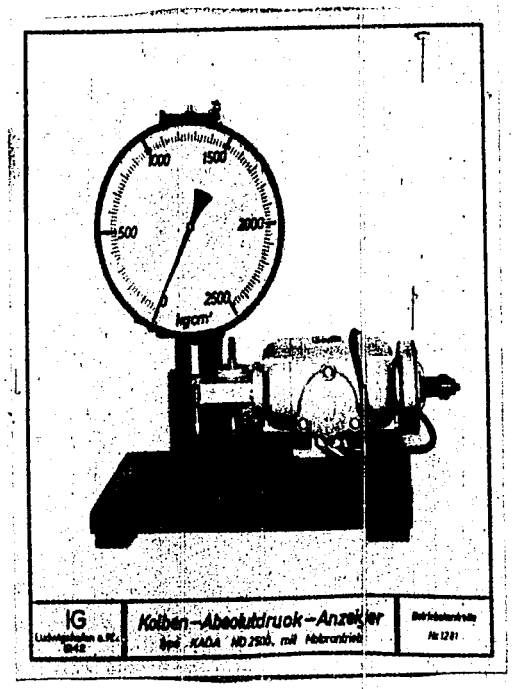


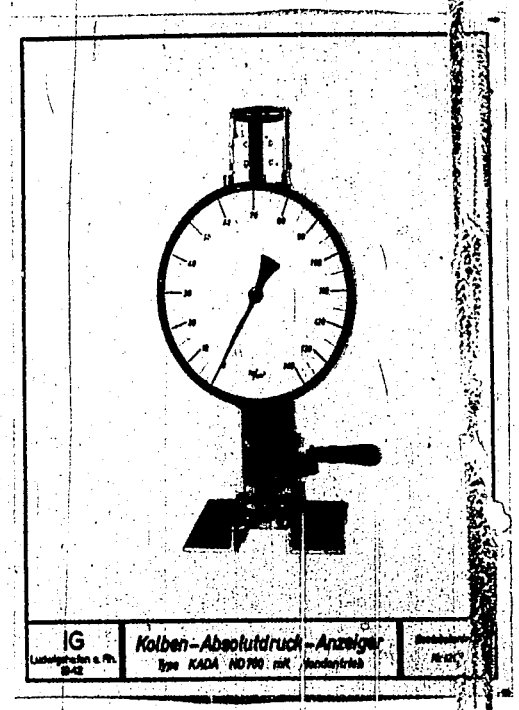

| | | |
|---|---|---|
| IG Ludwigshafen a. Rh. 1942 | Kolben-Differenzdruckschreiber Einstellgeschwindigkeit | Betriebskontrolle Nr. 1276 |

Anlage 4

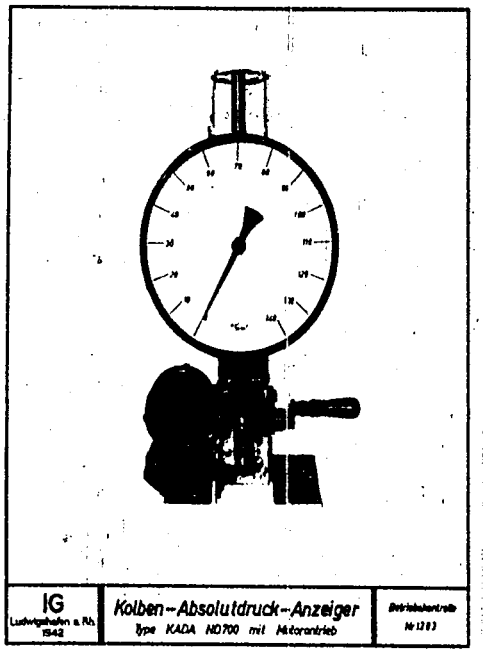

Druckanschluß
700
IG
Kolben-Absolutdruck – Schreiber
Type KADS ND 700 mit unterdrücktem Nullpunkt
Betriebsbuch-Nr
Nr 1278

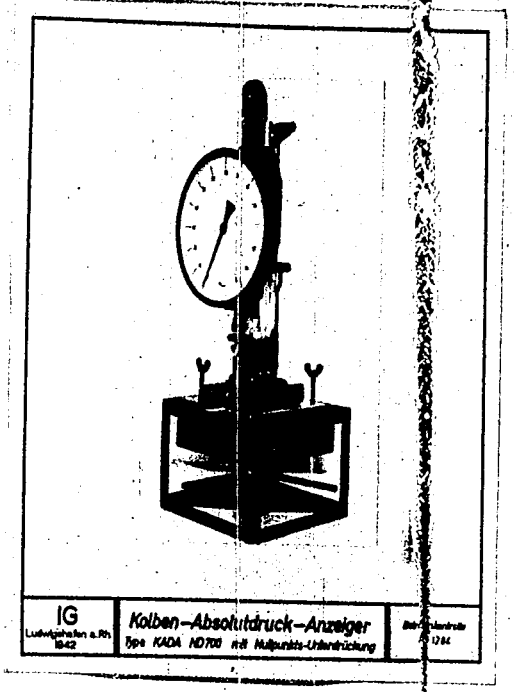

100
300
IG
Kolben-Absolutdruck – Anzeiger
Type KADA ND 700 mit Handantrieb

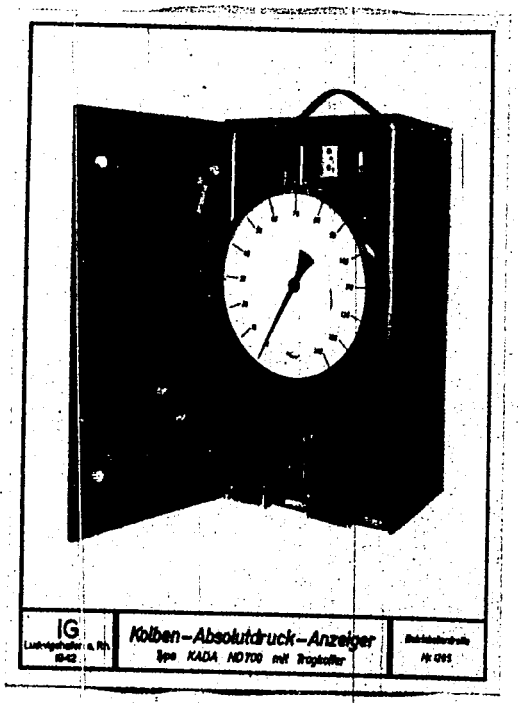

1000
1500
500
2000
2500
kg/cm²
IG
Kolben-Absolutdruck-Anzeiger


IG
Kolben-Absolutdruck-Anzeiger

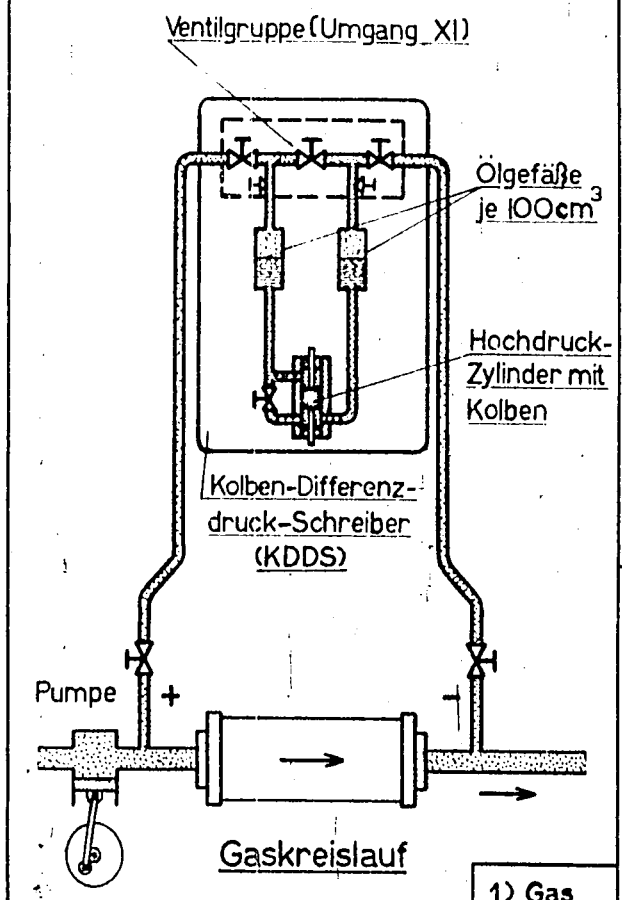
Anlage 5


IG
Ludwigshafen a. Rh.
1942
Kolben-Absolutdruck-Anzeiger
Type KADA ND700 mit Motorantrieb

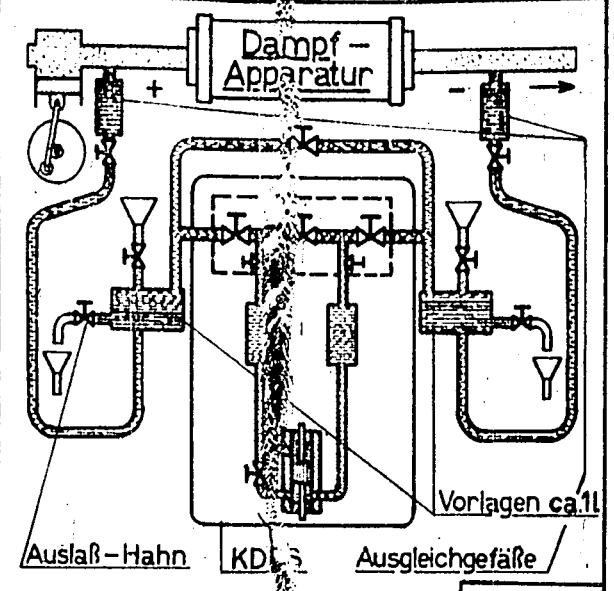

IG
Ludwigshafen a. Rh.
1942
Kolben-Absolutdruck-Anzeiger
Type KADA ND700 mit Mittpunkts-Unterdrückung


IG
Ludwigshafen a. Rh.
1942
Kolben-Absolutdruck-Anzeiger
Type KADA ND700 mit Tragkoffer

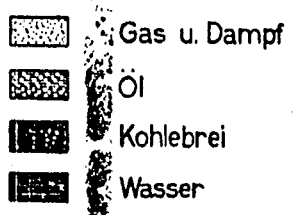
Anlage 6

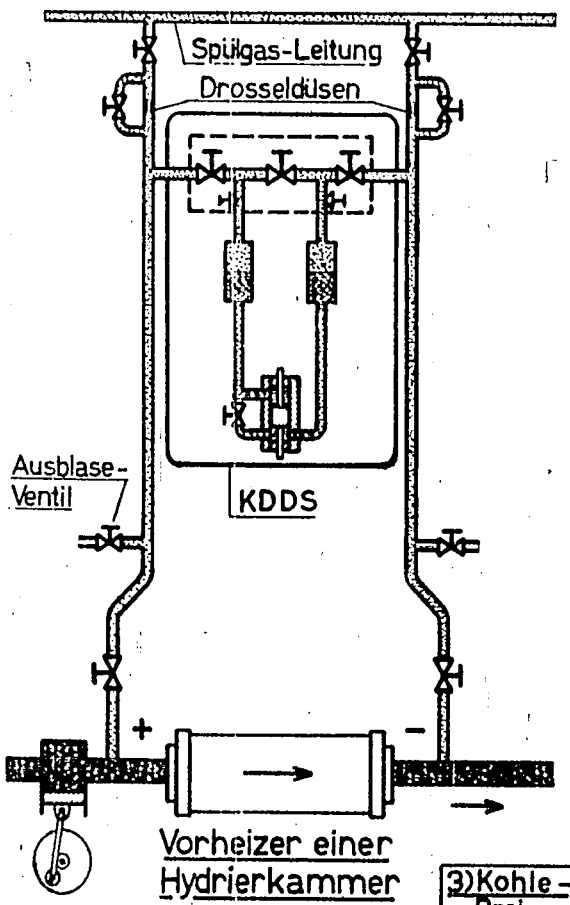



1) Gas

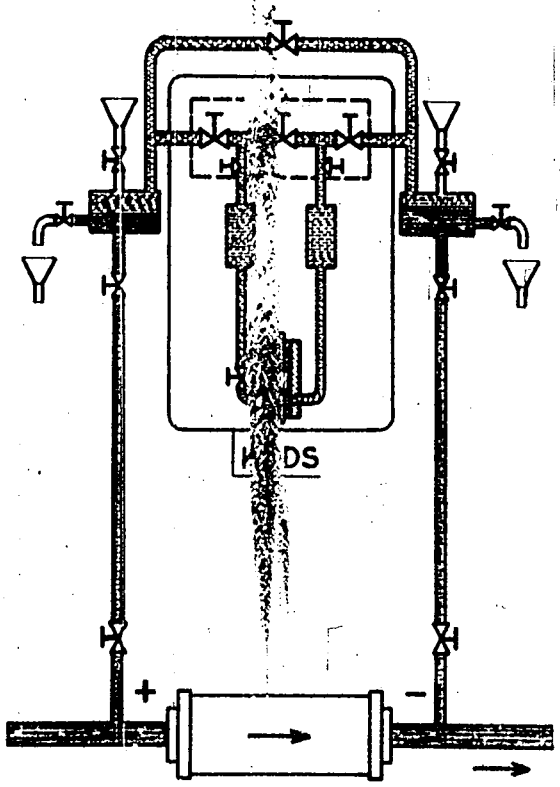



2) Dampf




3) Kohle-Brei




4) Wasser

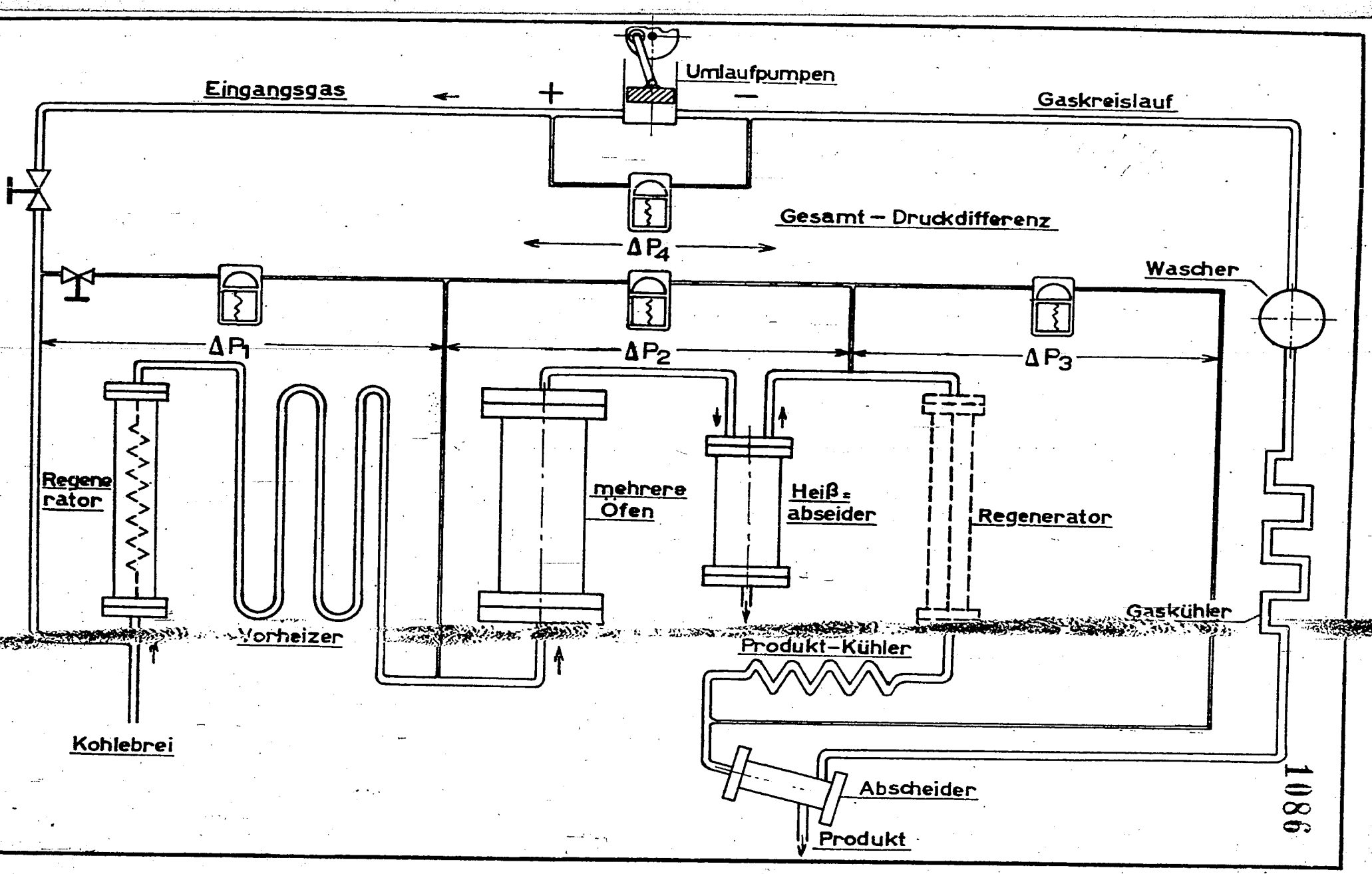
Druckdifferenz-Messung in Gas- Dampf- Kohlebrei- und Wasser-Strom mittels Kolben-Differenzdruck-Schreiber

Anlage Nr. 7
z. Bericht Nr. 443 der Betriebskontrolle Op.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Verwendung von Kolbendifferenz – Druckschreibern in Hydrieranlagen

Anlage 8




1086

Betreff: "Ueber Verbindunge[n] ... und [...]

Pat[ent] ...

Schr[ift] ...

Gesehen vom Abteilungsvorstand:

Gesehen von der Direktion:

Zirkuliert in folgenden Abteilungen:

...ra. Op.

...elbindungen

Klasse

1087

Abteilung

Nr.

...-Linie (Ges. 240)

...Rückgesuch...

| Eingang | Weiter | Unterschrift |
|---|---|---|
| | | |
| ...r-Cunradi | | |
| ...ar | | |
| ...he Lu | | |
| ...he Op | | |
| ...Op | | |
| | | |
| 6.12. | | |
| 7.12. | | |
| 9.12. | 12.12. | |
| 23.12. | IN F | |
| 2.1. | | |
| 14.1. | | |
| 18.1. | | |
| 25.1. | | |
| " | | |
| 7.2.39. | | |
| 23.2. | | |
| 10.3. | | |
| 29.3. | | |

...39-III-17/16

...Landscher Patente [illegible]

Aufzubewahren im Archiv des:

Eingegangen beim Archivar:

Laufende Nr. des Archivs:

15/13-7-K/9-1M-348

F. 1[illegible] 58

Urnde-Vers. Op.

Betreff: "Ueber Verbindungen mit C:C-Doppelbindungen und Olefincharakter".

Klasse

Abteilung

1087

Patent:

Nr.

Bericht des Herrn Dr.H.Tanneberger. (Urnde-Versuche Op. 260)

vom 28. November 19 38.

Hochdruckreaktion.

Gesehen vom Abteilungsvorstand:

Gesehen von der Direktion:

XX

Zirkuliert in folgenden Abteilungen:

| Empfänger | Eingang | Weiter | Unterschrift |
|---|---|---|---|
| Hr.Dir.Dr.Müller-Cunradi | | | |
| Hr.Dr.Fr. Winkler | | | |
| Hochdruck-Versuche Lu | | | |
| Kokerei-D-Versuche Op | | | |
| Ammoniak-Labor. Op | | | |
| Frl.Dr. Hörnig | 6.12. | | |
| Hr. Obenaus | 7.12. | | |
| " " Gerisch | 9.12. | 22.12 | |
| " " Hirmberger | 23.12. | W F | |
| " " Fiedler | 2.1. | | |
| " " Obenaus | 14.1. | | |
| " " Schiffmann | 18.1. | Sch. | |
| " " Feyerabend | 25.1. | F | |
| " " Krauss | 1 | Kra | |
| " " Ahrens | 7.2.39. | | |
| " " v.Fischer | 23.2. | F | |
| " " Simon | 10.3. | | |
| " " Herbig | 27.2. | | |
| " " Bruck | 14.3. | | |
| " " Oettinger | 12.4. | | |
| " " Michael | 3.5. | | |
| " " Peters | [illegible] | | |
| " " Flölscher | 19.5 | | |
| " " Baerle | 23.5. | | |

S39-IIA-13/10

Aufzubewahren im Archiv des:

Eingegangen beim Archivar:

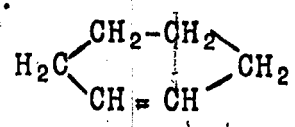
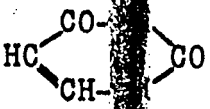
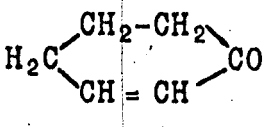
Laufende Nr. des Archivs:

1503-7469-1M-348

F. II. 28.

# H.Tanneberger: Ueber Verbindungen mit C:C-Doppelbindungen und Olefincharakter.

Die organischen Verbindungen mit C:C-Doppelbindungen werden zweckmässig nach der in der organischen Chemie allgemein üblichen Systematik eingeteilt in:

| acyclische Verbindungen | isocyclische Verbindungen | heterocyclische Verbindungen |
|---|---|---|
| z.B. | z.B. | z.B. |
| $CH_3-CH=CH_2$ [Propylen] |  [Cyclohexen] |  [Uracil] |
| $CH_2=CH-O-CH=CH_2$ [Divinyläther] |  [Cyclohexen-(1)-on-(3)] | |

Diese Verbindungen gehören zu der von Erlenmeyer mit dem Sammelnamen "ungesättigte Verbindungen" bezeichneten Stoffklasse, da den meisten der wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe und den sich von ihnen ableitenden Verbindungen die Neigung gemeinsam ist, durch Addition anderer Stoffe in nicht mehr additionsfähige und deshalb "gesättigte Verbindungen" genannte Substanzen überzugehen [1].

Unter den "ungesättigten Verbindungen" bilden die "Olefine" eine durch Molekülbau und chemischen Charakter scharf umrissene Stoffgruppe: der Begriff "Olefine" umfasst in der organischen Chemie im allgemeinen nur Kohlenwasserstoffe [2] mit einer oder mehreren C:C-Doppelbindungen, welche ein charakteristisches Additionsvermögen für bestimmte Atome und Atomgruppen besitzen und gegenüber oxydativen Einflüssen empfindlich sind [3].

---

[1] W.Hückel, "Theoretische Grundlagen der organ. Chemie", Leipzig 1931, Akad.Verlagsges., Band I, S.296.
[2] W.Hückel, "Organische Chemie", Leipzig 1937, Akad.Verlagsgesellschaft, S.53.
[3] Vgl.hierzu O.Diels, "Einführung in die organ. Chemie", 5.Auflage, Leipzig 1925, Verlag J.J.Weber, S.30.

Die charakteristischen Additionsreaktionen der Olefine sind [1]):

α. Halogen-, besonders Bromaddition und Addition von Rhodan.

β. Addition von Halogenwasserstoff, besonders Jodwasserstoff.

γ. Addition von unterhalogeniger Säure.

δ. Addition von Schwefelsäure oder organischen Säuren, wie z.B. Essigsäure oder Oxalsäure.

ε. Addition von Wasserstoff in 1.2-Stellung oder 1.4-Stellung.

ζ. Addition von $N_2O_3$ bezw. $N_2O_4$ zu Pseudonitrositen bezw. Dinitrokörpern.

η. Addition von Metallsalzen.

ϑ. Selbstaddition bezw. Polymerisation.

ι. Dien-Synthesen, z.B. Addition von Maleinsäureanhydrid oder Reaktion als philodiene Komponente.

κ. Oxydation mit Benzoylsuperoxyd oder Benzoylhydroperoxyd zu Olefinoxyden.

λ. Addition von Ozon.

μ. Addition von Osmiumtetroxyd.

Bekanntlich können auch Stoffe mit C:C-Doppelbindung, die ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch andere Elemente, z.B. Sauerstoff, enthalten, und sogar Stoffe mit aromatischem Charakter, wie z.B. das Benzol selbst, ebenfalls Additionsreaktionen geben, die für Olefine typisch sind.

In der vorliegenden Arbeit sollten Gesichtspunkte zusammengestellt werden, welche es gestatten, mit einiger Sicherheit aus der grossen Zahl der organischen Verbindungen mit C:C-Doppelbindungen lediglich auf Grund von rein chemischen Literaturangaben diejenigen auszusondern, welche man nach ihren Eigenschaften als Substanzen mit Olefincharakter, kurz gesagt als olefinartige Substanzen, bezeichnen kann.

---

[1]) Zusammenstellungen derselben siehe z.B. im "Lehrbuch der organischen Chemie", von P.Karrer, 5.Auflage, Leipzig 1937, Verlag G.Thieme, Seite 55; ferner in dem "Ausführlichen Lehrbuch der organischen Chemie", von W.Schlenk und E.Bergmann, Band 1, Verlag Deuticke, Leipzig/Wien 1932, Seiten 57 f.; und bei K.Alder, "Methoden der Dien-Synthese" im "Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden" von E.Abderhalden, Abt.I, Teil 2/T$_1$, (1933) S.3079

Eine derartige Untersuchung setzt selbstverständlich die genaue Kenntnis der Konstitution der zu prüfenden Stoffe, sowie die Kenntnis der Konstitution der daraus erhaltenen Additionsprodukte, und damit die Isolierbarkeit der letzteren voraus.

Der Begriff "olefinartige Substanz" ist nun wegen der fliessenden Uebergänge im chemischen Charakter nur schwer zu umreissen. Es gibt Substanzen, denen, wie z.B. dem Cumarin [1]), gleichzeitig ein gewisser aromatischer Charakter und ein gewisser olefinartiger Charakter zuerkannt werden muss. Der chemische Charakter der einzelnen Substanzen ist mit anderen Worten nicht immer einheitlich aromatisch und nicht immer einheitlich olefinartig, sondern es kommen Uebergänge vor. In der Reihe der Kohlenwasserstoffe stellt das Benzol hierfür eines der bekanntesten und umstrittensten Beispiele dar. Auch kann man nicht vom olefinartigen Charakter einer Doppelbindung schlechthin reden und so bei der Beurteilung der verschiedenen Substanzen lediglich die Funktion der Doppelbindung in den Kreis der Betrachtung ziehen, denn der chemische Charakter einer C:C-Doppelbindung ist von dem Bau des Moleküls abhängig, in dem sie sich befindet [2]). An Hand einer Zusammenstellung praktischer Beispiele von Additionsreaktionen der Olefine und olefinartigen Substanzen soll daher eine schärfere Definition des Begriffes "olefinartige Substanz" entwickelt werden.

Bei den Enolen, welche bekanntlich typische Additionsreaktionen der Olefine geben, erhält man keine stabilen Anlagerungsprodukte. So addieren die Enole zwar Brom unter Bildung von Dibromiden, jedoch spalten letztere offenbar sehr rasch unter gleichzeitiger Substitution Bromwasserstoff ab [3]).

---

[1]) Siehe Beispiel 5, Seite 13.
[2]) Eine solche Auffassung steht mit Gedankengängen in Einklang, welche auf Grund der Wellenmechanik entwickelt wurden; vergl. hierzu Sidgwick, Journal chem. Society London 1936,I,633.
[3]) K.H.Meyer, Liebigs Ann.d.Chemie 380,(1911),215.

Aehnliche Verhältnisse herrschen bei der Addition von Rhodan an Enoldoppelbindungen [1]). Bei der Einwirkung von Sauerstoff aus Benzopersäure auf Enole tritt Aufspaltung der Doppelbindung ein [2]). Die vorgenannten Reaktionen der Enoldoppelbindung zeigen, dass diese in ihrem chemischen Charakter von der Olefindoppelbindung deutlich abweicht. Pfeiffer und Robinson[3]) kommen auf Grund der Elektronentheorie der organischen Verbindungen zur gleichen Feststellung. Die Enole scheiden daher auf Grund des vorher Gesagten bei der Bearbeitung der olefinartigen Verbindungen von vornherein aus.

Die Additionsfähigkeit von olefinartigen C:C-Doppelbindungen wird erfahrungsgemäss vom Bau des Moleküls beeinflusst: die räumliche Stellung gewisser Atome oder Atomgruppen (z.B. Halogenatome, Alkyl-, Aryl- oder CO-Gruppen) zur Doppelbindung beeinflusst deren Additionsfähigkeit hemmend, fördernd, oder sie beeinflusst diese auch gar nicht.

a) Hemmender Einfluss.

Die Addition von Sauerstoff aus Benzopersäure an Aethylenbindungen wird durch konjugierte Carbonylgruppen (gleichgültig ob Carboxyl-, Ester-, Aldehyd- oder Ketongruppen) weitgehend gehemmt oder nahezu aufgehoben. Die Tabelle II (siehe Seite 5) enthält Reaktionskonstanten $k \cdot 10^4$ der Additionsgeschwindigkeit von Sauerstoff aus Benzopersäure bei $20^0$ [4]).

Die Fähigkeit einer C:C-Doppelbindung, Brom zu addieren, wird vermindert, wenn an den beiden Kohlenstoffatomen eine Anhäufung von COOH- bezw. COOR-Gruppen, Phenylresten oder Bromatomen stattgefunden hat, wobei sich diese letzteren gegenseitig vertreten können. In gewissen Fällen wirken Alkyl-

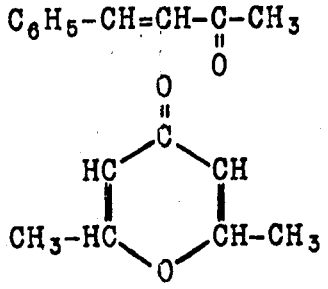
---

[1]) Kaufmann, Liepe, Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft 33,(1923),144.
[2]) Bodendorf, Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft 268,(1930),49[illegible].
[3]) Vgl. Richter-Anschütz, "Chemie der Kohlenstoffverbindungen", 12.Auflage, Band II, 2.Hälfte, Leipzig 1[illegible]35, Akademische Verlagsgesellschaft, S.29.
[4]) Bodendorf, Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft 268,(1930),49[illegible].

reste in Verbindung mit obigen Gruppen in ähnlicher Weise[1]). Zum Beispiel addieren folgende Dicarbonsäuren kein Brom:

| $HOOC-\underset{\|}{C}-CH_3$ <br> $CH_3-\underset{\|}{C}-COOH$ | $HOOC-\underset{\|}{C}-CH_3$ <br> $Br\underset{\|}{C}-COOH$ | $HOOC-\underset{\|}{C}Br$ <br> $Br\underset{\|}{C}-COOH$ |
|---|---|---|
| Dimethylfumarsäure | Brommesaconsäure | Dibromfumarsäure |

Tabelle II.

| | | $k \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| Zimtalkohol | $C_6H_5-CH=CH-CH_2OH$ | 25 |
| Zimtaldehyd | $C_6H_5-CH=CH-CHO$ | 47 |
| Zimtsäure | $C_6H_5-CH=CH-COOH$ | 1,3 |
| Zimtsäureester | $C_6H_5-CH=CH-COOR$ | 1,3 |
| Crotonaldehyd | $CH_3-CH=CH-CHO$ | 7,6 |
| Fumarsäure | $HOOC-CH=CH-COOH$ | 0 |
| Maleinsäure | $HOOC-CH=CH-COOH$ | 0 |
| Fumarsäureäthylester | $C_2H_5OOC-CH=CH-COOC_2H_5$ | 0 |
| Maleinsäureäthylester | $C_2H_5OOC-CH=CH-COOC_2H_5$ | 0 |
| Benzalaceton | $C_6H_5-CH=CH-\underset{\|}{\overset{O}{C}}-CH_3$ | 25 |
| Dimethylpyron |  | 0 |

In diesem Zusammenhang kann auch der naphthoide Charakter des o-Divinylbenzols [2]) erwähnt werden, sowie das geringere Reaktionsvermögen von Olefingruppen, die weiter voneinander entfernt sind als in konjugierten Systemen, und welche durch Substituenten in Richtung einer gegenseitigen Anziehung polarisiert werden [3]).

---

[1]) Bauer, Berichte d.Deutsch.chem.Ges. 37,(1904),3314; Hofmann, Kirmreuther, Berichte d.Deutsch.chem.Ges. 42, (1909),4481; Hans Meyer, "Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen", 6.Auflage, Wien 1938, Verlag J.Springer, S.775.

[2]) Fries, Bestian, Ber.d.Dtsch.chem.Ges. 69,(1936),[illegible]5.

[3]) Ingold, Parekh, Shoppee, Journal chem.Society London 1936,142.

Manche Stoffe geben gewisse Additionsreaktionen nur mit einem Teil ihrer Doppelbindungen. Die Estersäure Bixin, (Norbixin-monomethylester), $C_{25}H_{30}O_4$, (I), besitzt zum Beispiel:

$$CH_3OOC-CH=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH=CH-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH=CH-CH=\underset{\displaystyle CH}{\overset{|}{C}}-CH=CH-COOH \qquad \text{I}$$

neun konjugierte Doppelbindungen. Bixin addiert fünf Mol Brom. Mit Chlorjod treten sechs Doppelbindungen in Reaktion, selbst bei grossem Ueberschuss und langer Reaktionsdauer nicht mehr. Bixin nimmt auch nur sechs Atome Sauerstoff von Benzopersäure auf. Gegen Rhodan reagieren bei $0^0$ nur drei Doppelbindungen des Bixins [1], während alle neun Doppelbindungen katalytisch hydrierbar sind [2].

b) Fördernder Einfluss.

Bezüglich der Hydrolysierbarkeit besteht zwischen der gewöhnlichen olefinartigen C:C-Doppelbindung und der durch den Komplex >C=CH-(CO-) charakterisierten ("carbonylathylenische" oder "carbonylenische" Doppelbindung) ein scharfer Unterschied; die "carbonylenische" Doppelbindung erweist sich als leichter hydrolysierbar [3]. Dasselbe gilt für die Doppelbindung $>C=C<_{NO_2}$ [4].

c) Einfluss nicht vorhanden.

Es gibt Fälle, wo das Vorhandensein einer C:C-Doppelbindung auf den sonstigen chemischen Charakter eines Stoffes keinen Einfluss hat. Zum Beispiel überlagert sich die Funktion der Doppelbindung mit der Carboxylfunktion bei den ungesättigten Fettsäuren, ohne dass ein gegenseitiger Einfluss

---

[1]) Pummerer, Rebmann, Reindel, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 62,(1929),1412.
[2]) Kuhn, Winterstein, Wiegand, Helvetica Chimica Acta 11, (1928),723.
[3]) W.W.Tschelinzeff, Bulletin Soc.Chim. de France [4], 3, (1936),1035; Chem.Zentralblatt 1936,II,1511.
[4]) Vergleiche hierzu Wieland, Sakellarios, Berichte der Deutsch.chem.Ges. 52,(1919),900.903; Friedlaender, Mähly, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 16,(1883),849.

zu bemerken wäre [1]).

Die verschiedenen Reagentien wirken also auf C:C-Doppelbindungen je nach der Bauart des Moleküls, in dem letztere sich befinden, verschieden stark ein.

Auf Grund der obigen Ausführungen lässt es sich verstehen, dass es bei den Olefinen Additionsreaktionen gibt, welche sehr schnell, und solche, welche sehr langsam verlaufen, dass manche Additionsreaktionen nur bis zu einem Gleichgewicht verlaufen, und dass bei anderen C:C-Doppelbindungen überhaupt keine Addition eintritt. Zum Beispiel wird Chlor zwar an Tetraphenyläthylen angelagert, aber sehr leicht wieder abgespalten:

$$[C_6H_5]_2C{=}C[C_6H_5]_2 + Cl_2 \rightleftarrows [C_6H_5]_2\underset{Cl}{C} - \underset{Cl}{C}[C_6H_5]_2$$

Brom wird von Tetraphenyläthylen überhaupt nicht addiert; seine Reaktionsfähigkeit gegen Brom wird offenbar durch die Phenylreste vernichtet. Die Reaktionen von Chlorwasserstoff und von Säuren mit Isobutylen stellen ebenfalls Gleichgewichtsreaktionen dar: [2])

$$[CH_3]_2C{=}\underset{Cl}{CH_2} \rightleftarrows [CH_3]_2\underset{Cl}{C}-CH_3 \qquad [CH_3]_2C{=}\underset{HSO_3\text{-}O}{CH_2} \rightleftarrows CH_3-\underset{OSO_3H}{C}[CH_3]_2$$

Bei den olefinartigen Verbindungen liegen die Verhältnisse ganz ähnlich [3]).

Die Additionsreaktionen der C:C-Doppelbindungen können aber auch katalytisch beeinflusst werden. Man beobachtete sowohl katalytische Verzögerungen [4]) wie auch katalytische Beschleunigungen [5]). Zusammenfassend lässt sich also sagen,

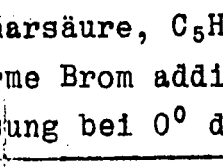
[1]) Ern.Schmidt, "Nature", (Paris), 1936,I,515; vgl. hierzu aber Ponzio, Gastaldi, Gazz.Chim.Ital. 42,II,(1912),92, und Eckert, Halla, Monatshefte f.Chem. 34,(1913),815.
[2]) W.Hückel, "Theoretische Grundlagen der organ. Chemie", Band I, Leipzig 1931, Akad.Verlagsgesellschaft, S.298.
[3]) Vergleiche hierzu z.B. Bauer, Moser, Berichte d.Dtsch. chem. Gesellschaft 40,(1907),918.
[4]) Bailey, "The Retardation of chemical Reactions", Verlag E.Arnold und Co., London 1937, S.197 und 331/2.
[5]) Chalmers, Canadian Journal Research 7,(1932),472; Williams, James, Journal chem.Soc. London 1928,343.

1095

dass es bei den Additionsreaktionen der Olefine und der olefinartigen Stoffe alle möglichen Abstufungen der Reaktionsgeschwindigkeit gibt. Daher würde selbst ein geringer Wert dieser Reaktionsgeschwindigkeit bei zu prüfenden Stoffen mit C:C-Doppelbindungen nur bedingt gegen deren olefinartigen Charakter sprechen [1]).

Als olefinartige Stoffe werden hier somit diejenigen Stoffe mit C:C-Doppelbindungen bezeichnet, für welche mindestens eine der typischen Additionsreaktionen der Olefine bekannt ist [2]), und die keinerlei aromatische Eigenschaften [3]) erkennen lassen [4]), sofern sich nicht etwa gleichzeitig vorhandene olefinartige und aromatische Eigenschaften verschiedenen Teilen des Moleküls zuordnen lassen, ohne dass eine gegenseitige Beeinflussung nachweisbar ist.

Bei der nun folgenden Zusammenstellung von Beispielen wurden vorzugsweise solche Stoffe gewählt, deren olefinartiger Charakter nicht ohne weiteres zu erkennen war. Die Schwierigkeiten der Prüfung waren in der acyclischen Reihe naturgemäss am geringsten. Es genügt hier zum Nachweis des Olefincharakters die genaue Kenntnis der Struktur des betreffenden Stoffes und der Nachweis wenigstens einer der typischen Additionsreaktionen der Olefine. So gilt die Methylfumarsäure, $C_5H_6O_4$, (I), welche erst in der Wärme Brom addiert [5]), und in alkalischer Lösung bei $0^0$ durch Kaliumpermanganat zu



I

---

1) Vgl. hierzu z.B. O.Diels, "Einführung in die org. Chemie", 5.Auflage, Verlag J.J.Weber, Leipzig 1925, S.176.

2) Die Zusammenstellung von Reaktionen "olefinischer" Stoffe von R.Stoermer, "Doppelte und dreifache Bindungen" in "Die Methoden der organischen Chemie" von Houben, 3.Auflage, Verlag G.Thieme, Leipzig 1925, Band 2, S.965, umfasst auch Reaktionen der C:C-Doppelbindung, welche die eigentlichen Olefine nicht geben.

3) Zum Unterschied in der Reaktionsweise von aromatischen und olefinartigen C:C-Doppelbindungen vgl. Wieland, Sabellarios, Berichte d.Dtsch.chem.Ges. 53,(1920),201, besonders 205.

4) Es kann vorkommen, dass die literarischen Unterlagen zur Entscheidung nicht ausreichen; im Zweifelsfalle wird man den betreffenden Stoff zu den nicht-olefinartigen Stoffen zählen.

5) Kékulé, Liebigs Ann.d.Chemie, Suppl.Band 2,(1862/3),102.

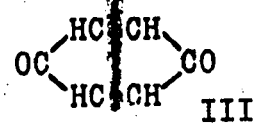
Brenztraubensäure und Oxalsäure oxydiert wird [1], ebenso wie die α-Bromacrylsäure, $C_3H_3O_2Br$, (I), für welche die Bedingungen, unter denen die Addition von Brom stattfindet, an der zitierten Literaturstelle[2] nicht näher beschrieben sind, im Sinne unserer Definition als olefinartiger Körper. Der Jasminaldehyd, [α-(2-n)-Amylzimtaldehyd], $C_{14}H_{18}O$, (II), ist sehr beständig und nicht zur Polymerisation geneigt [3]. An typischen Additionsreaktionen konnte für seine in der Seitenkette stehende C:C-Doppelbindung nur die Hydrierung mit Palladiumkatalysator zum entsprechenden gesättigten Aldehyd bezw. zu 2-n-Amyl-3-phenylpropanol nachgewiesen werden [4]. Aus dieser Hydrierbarkeit des Jasminaldehyds ergibt sich sein olefinartiger Charakter.

$CH_2=CBr-COOH$
I

II $C_6H_5-CH=C(C_5H_{11})-C<^{O}_{H}$

In der Reihe der Stoffe mit einer oder mehreren C:C-Doppelbindungen in Ringsystemen isocyclischer oder heterocyclischer Art ist dagegen bei der Prüfung auf einen olefinartigen Charakter die Berücksichtigung des chemischen Gesamtcharakters besonders wichtig. Diese Prüfung wird zur Erläuterung der bisherigen Ausführungen nachfolgend an einigen Beispielen praktisch durchgeführt.

Beispiel 1: Benzochinon-(1.4), $C_6H_4O_2$, (III), addiert Brom und Chlor mit derselben Begierde wie Aethylen [5] und hat den chemischen Charakter eines ungesättigten Diketons [6], nicht den eines Aromaten. Hierfür spricht auch die Tatsache, dass Benzochinon-(1.4) sich selbst mit der stärksten Salpetersäure nicht nitrieren lässt, dass es vielmehr durch Salpetersäure in der Wärme zu Oxalsäure und Blausäure oxydiert wird [7].


III

---

1) Fittig, Liebigs Annalen der Chemie 305,(1899),48.
2) Bauer, Berichte d.Deutsch.chem.Ges. 37,(1904),3318.
3) Rosenthal, Deutsche Parfümerie-Zeitung 17,(1931),4.
4) Bogert, Powell, Journ.Amer.chem.Soc. 53,(1931),2749,2753.
5) Clark, Amer.chem.Journal 14,(1892),556; Nef, Journal für prakt.Chemie [N.F.], 42,(1890),166.
6) P.Karrer, Lehrbuch der organ.Chemie, 5.Auflage, Verlag G.Thieme, Leipzig 1937, Seite 585; Staudinger, Berliza, Liebigs Annalen der Chemie 380,(1911),243.
7) Nietzki, Liebigs Annalen der Chemie 215,(1882),137; Hesse, Liebigs Annalen der Chemie 200,(1880),244.

Das Benzochinon-(1.4) wird mithin im Sinne obiger Definition hier den olefinartigen Körpern zugerechnet.

Beispiel 2: Abietinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, (I), lässt sich mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung unter Eiskühlung oxydieren. Aus den Oxydationsprodukten konnte Dioxy-abietinsäure, $C_{20}H_{30}O_2(OH)_2$, bezw. deren Diacetyl-Derivat isoliert werden[1]. Der die Isopropylgruppe enthaltende Ring 3 der Abietinsäure wird bei Einwirkung von starker kochender konzentrierter Salpetersäure grösstenteils zerstört. Dabei bildet sich in 10%iger Ausbeute unter Abtrennung des Ringes 3 vom Kohlenstoffgerüst der Abietinsäure Trimellitsäure, (II), [2]. Das konjugierte System von Doppelbindungen im Ring 3 lagert in 1.4-Stellung 1 Mol Maleinsäureanhydrid [3] und die theoretische Menge Halogen an [4]. Abietinsäure muss also als olefinartiger Stoff angesehen werden.

I

II

Beispiel 3: Anhydroacetonbenzil, $C_{17}H_{14}O_2$, (III), entfärbt alkalische Soda-Permanganat-Lösung nach v.Baeyer innerhalb 30"; seine C:C-Doppelbindung addiert indessen kein Brom [5]. In der gesamten Literatur über Anhydroacetonbenzil konnte keine einzige der für Olefine typischen Additionsreaktionen aufgefunden werden. Beim Stehenlassen mit Brom in Chloroform gibt es Bromanhydroacetonbenzil, (IV), $C_{17}H_{13}O_2Br$, und reagiert mit Bromwasserstoff in Chloroform unter Bildung

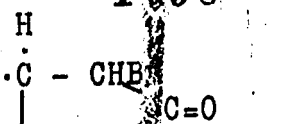
III

IV

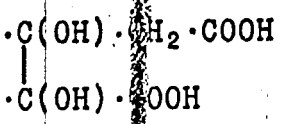
---

1) Ruzicka, Meyer, Helvetica Chimica Acta 6,(1923),1100; Ruzicka, Meyer, Pfeiffer, Helvetica Chimica Acta 8, (1925),637.
2) Ruzicka, Pfeiffer, Helvetica Chimica Acta 8,(1925),636.
3) Ruzicka, Ankersmit, Frank, Helvetica Chimica Acta 15, (1932),1289.
4) Holde, "Kohlenwasserstofföle und Fette", 7.Auflage, Verlag J.Springer, Berlin 1933, S.612 und 766.
5) Japp, Lander, Journal chem.Soc. London 71,(1897),135.

eines Bromids $C_{17}H_{13}OBr$, (I), [1]. Es wird ferner durch NaOBr fast quantitativ zu β-Benzoylzimtsäure, $C_{16}H_{12}O_3$, (II), und durch Chromtrioxyd in Eisessig zu α.β-Diphenyl-α.β-dioxyglutarsäure, $C_{17}H_{16}O_6$, (III), oxydiert [2]. Das oxydative Verhalten des Anhydroacetonbenzils beweist die geringere Festigkeit dreier C-C-Bindungen des Fünfringes im Verhältnis zur C:C-Doppelbindung. Bei olefinartigen Stoffen ist das Verhältnis der Festigkeiten von Einfachbindungen zu Doppelbindungen bekanntlich im allgemeinen umgekehrt.

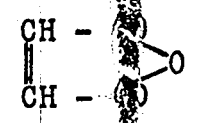
I 

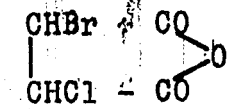
II 

III 

Bei kurzem Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird Anhydroacetonbenzil hauptsächlich zu Benzoesäure, daneben zu Benzil, p-Nitrobenzoesäure und Oxalsäure oxydiert [3]. Es hat vermutlich teilweise aromatischen Charakter. In Anbetracht seines gesamten chemischen Verhaltens kann ihm nicht der Charakter eines olefinartigen Stoffes zugesprochen werden.

Beispiel 4: Maleinsäureanhydrid, $C_4H_2O_3$, (IV), addiert in saurer Lösung nur schwer unterchlorige Säure und wird von Benzopersäure nicht oxydiert [4]. Es addiert bei -60° bis -80° in Chloroform ein Mol Ozon unter Bildung eines sehr explosiven Ozonids [5]. Chlorbrom wird von Maleinsäureanhydrid nur im Sonnenlicht [6] oder bei Bestrahlung mit hochkerzigem elektrischem Licht [7] unter Bildung von [α-Chlor-α'-brombernsteinsäure]-anhydrid, $C_4H_2O_3ClBr$, (V), angelagert. Maleinsäureanhydrid liefert am Sonnenlicht mit Chlor in

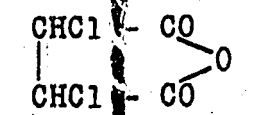
IV 

V 

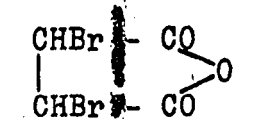
---

1) Japp, Miller, Ber.d.Dtsch.chem.Ges. 18,(1885),184; Allen, Spanagel, Journ.Amer.chem.Soc. 54,(1932),4340.4343.
2) Japp, Lander, Journal chem. Soc. London 71,(1897),123.
3) Japp, Burton, Journal chem. Soc. London 51,(1887),429.
4) Géza Braun, Journal Amer. chem. Society 51,(1929),235.
5) Briner, Frank, Helvetica Chimica Acta 20,(1937),1213.
6) Walden, Berichte d.Dtsch.chem.Ges. 30,(1897),2887.
7) Kuhn, Wagner-Jauregg, Ber.d.Dtsch.chem.Ges. 61,(1928),502.

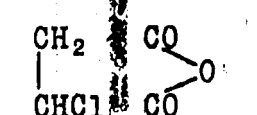
Tetrachlorkohlenstoff [1]) oder mit flüssigem Chlor bei 0° [α.α'-Dichlorbernsteinsäure]-anhydrid, $C_4H_2O_3Cl_2$, (I), [2]).



Es lässt sich in Essigesterlösung bei Zimmertemperatur katalytisch mit einem Nickel-Kieselgur-Kontakt zu Bernsteinsäureanhydrid hydrieren [3]) und addiert bei schwacher Erwärmung 1 Mol Brom unter Bildung von [α.α'-Dibrombernsteinsäure]-anhydrid, $C_4H_2O_3Br_2$, (II), [4]).



Maleinsäureanhydrid gibt, mit einer gesättigten Lösung von Salzsäure in Eisessig im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, Chlorbernsteinsäureanhydrid, $C_4H_3O_3Cl$, (III), [5]). Angaben über Nitrierung und Sulfurierung von Maleinsäureanhydrid konnten in der Literatur nicht aufgefunden werden.

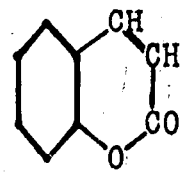


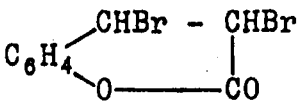
Das Reaktionsvermögen der Doppelbindung des Maleinsäureanhydrids ist zwar, wie aus den vorstehenden Angaben hervorgeht, in mancher Hinsicht begrenzt; im ganzen aber kann aus den vorher mitgeteilten Tatsachen kaum ein Zweifel an dem olefinartigen Charakter des Maleinsäureanhydrids hergeleitet werden. Ein solcher Zweifel könnte sich höchstens aus der Tatsache ergeben, dass vorgeschlagen wurde, Maleinsäureanhydrid technisch durch katalytische Oxydation von Benzol darzustellen. Hieraus könnte geschlossen werden, dass dem Maleinsäureanhydrid eine grössere oxydative Beständigkeit als dem Benzol zukommt. Aus der Literatur geht jedoch hervor, dass sich Maleinsäureanhydrid bei der katalytischen Oxydation von Benzol nur in ganz geringer Menge neben viel Produkten der vollständigen Oxydation des Benzols bildet [6]). Das Maleinsäureanhydrid hat also, unbeschadet seiner Eigenschaft als Furanabkömmling, im ganzen genommen olefinartigen Charakter.

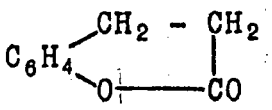
---

[1]) Michael, Tissot, Journ.f.prakt.Chemie [N.F.] 46,(1892),392.
[2]) van der Riet, Liebigs Ann.d.Chemie 280,(1894),217.
[3]) I.G.Farbenindustrie A.G., D.R.P.441.002, S.1, Beispiel 2.
[4]) Kirchhoff, Liebigs Annalen der Chemie 280,(1894),207.
[5]) Perkin, Berichte d.Dtsch.chem.Gesellschaft 15,(1882),1074.
[6]) Downs, Journal Soc.Chem.Ind. 45,(1926),189 T und 193 T; Salkind, Solotarew, Chem.Zentralblatt 1935,I,2666.

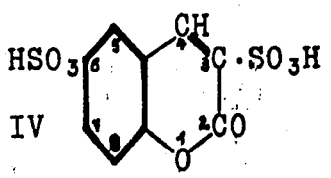
Beispiel 5: Cumarin, $C_9H_6O_2$, (I). Beim Eintragen von Cumarin in eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff bildet sich Cumarindibromid, $C_9H_6O_2Br_2$, (II), [1]). Cumarin lässt sich durch Kaliumpermanganat in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung quantitativ zu Kohlensäure und Wasser oxydieren [2]); diese Oxydation verläuft ziemlich schnell [3]). Die Doppelbindung des Cumarins ist "nicht aromatisch" [4]). Sie addiert aus alkoholisch-wässriger Jodlösung unterjodige Säure. Hierbei wird indessen nur teilweise Absättigung der Doppelbindung erreicht [4]). Cumarin lässt sich mit Palladiumkatalysator - wenn auch nur relativ schwierig - zu Hydrocumarin, $C_9H_8O_2$, (III), hydrieren [5]).

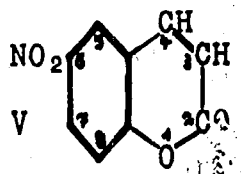
I 

II 

III 

Die vorgenannten Reaktionen des Cumarins würden für einen olefinartigen Charakter desselben sprechen. Die Tatsache jedoch, dass Cumarin beim Erhitzen mit acht Teilen rauchender Schwefelsäure auf 150° bis 160° Cumarindisulfonsäure-(3.6), $C_9H_6O_8S_2$, (IV), neben Cumarinsulfonsäure-(6), $C_9H_6O_5S$, liefert [6]), und dass es sich in kalter rauchender Salpetersäure unter Bildung von 6-Nitrocumarin, $C_9H_5O_4N$, (V), [7]) auflöst, beweist,

IV 

V 

---

[1]) Perkin, Liebigs Annalen der Chemie 157,(1871),116.
[2]) Obermayer, Ztschr.f.analyt.Chem.(Fresenius) 52,(1913),176.
[3]) Angeli, Polverini, Gazz.chim.Ital. 61,(1931),279.
[4]) W.Ruziczka, Monatshefte für Chemie 68,(1936),235.
[5]) Paal, Schiedewitz, Ber.d.Dtsch.chem.Ges. 63,(1930),767.
[6]) Perkin, Journal chem. Soc. London 24,(1871),52.
[7]) Beilstein, Hdb.d.organ.Chemie, IV.Auflage, Hauptwerk, Band XVII, Seite 333.

dass das Cumarin teilweise aromatischen Charakter hat. Es ist daher im Sinne obiger Ausführungen den olefinartigen Stoffen nicht zuzurechnen.

Tannberger

# Die anorganischen Gerbstoffe
## insbesondere die Ludwigshafener Arbeiten.

(Vortrag von Herrn Dr.Hühn, vorgetragen auf der Direktionsbesprechung am 15.2.38. und in der Alizarin-Abt. am 22.2.38.

Bericht des Herrn Dr.Hühn
vom 2.März 1938.

## Zusammenfassung.

Nach einem kurzen Überblick über die Theorie der Chromgerbung werden die in der I.G.hergestellten mineralischen Gerbstoffe, Chrom- und Zirkonpräparate beschrieben und anschliessend erläutert, wie es durch die Ludwigshafener Arbeiten möglich geworden ist, durch sinngemäße Übertragung der bei der Chromgerbung als richtig erkannten Prinzipien, zu einer einwandfreien Aluminium- und Eisengerbung zu gelangen.

Unter dem Namen Blancorol Al wurde ein Aluminiumgerbstoff gefunden, der durch die Mitverwendung der Glykolsäure bei der Gerbung ein kochbeständiges, zügiges weißes Aluminiumleder gibt, das das Aluminium irreversibel gebunden enthält, waschbar ist und sich ohne Mitverwendung von Eigelb und Mehl fetten lässt.

Durch Kombination von Glykolsäure mit, als Ferrigan O bezeichnetem, Hexaacetatodioxybikarbamidotriferrichlorid konnte ein kochgares, weiches, lagerbeständiges Eisenleder erhalten werden. Die Gerbung wird zur Herstellung von Waterproofleder z.Zt.technisch durchgeprüft.

Wenn ich Ihnen heute über die in der I.G.durchgeführten Arbeiten auf dem Gebiete der mineralischen Gerbstoffe berichte, so möchte ich zunächst ganz kurz auf die Theorie der mineralischen Gerbung eingehen.

Unter dem Begriff "Gerbstoffe" werden alle die Substanzen zusammengefasst, die die Fähigkeit besitzen, durch Vorbehandlung enthaarte und von der Epidermis (Oberhaut) befreite tierische Haut die sogenannte "Blöße" in wässriger Lösung in Leder zu verwandeln, d.h.sie so zu verändern, dass sie nicht mehr hornig auftrocknen, bei der Einwirkung von heissem Wasser nicht mehr verleimt und der natürlichen Fäulnis nicht mehr unterliegt. Dieser als Gerbung bezeichnete Vorgang bedingt eine Veränderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Haut.

Als Gerbstoffe stehen drei große Klassen zur Verfügung:

die pflanzlichen Gerbmittel,
die mineralischen Gerbstoffe und
die organischen synthetischen Gerbereihilfsprodukte.

Von den mineralischen oder anorganischen Gerbstoffen stehen die Chromgerbstoffe weit an erster Stelle. Während uns die pflanzlichen Gerbstoffe in ihrer chemischen Zusammensetzung und in ihrem chemischen Charakter noch in Vielem unbekannt sind haben wir von der Natur der gerbend wirkenden Chromsalze und über den Chemismus der Chromgerbung heute eine weitgehende Kenntnis. Unsere heutige Anschauung über die Chromgerbung verdanken wir vor allem den Arbeiten Stiasny's, die aufgebaut sind auf die Wernersche Theorie der Komplexverbindungen, ohne die die Vorgänge während der Gerbung für uns unverständlich geblieben wären. Da die Theorie der Chromgerbung für alle weiteren Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Gerbungen von ausschlaggebender Bedeutung ist, möchte ich, bevor ich auf die einzelnen Gerbstoffe und Gerbverfahren näher eingehe Ihnen in großen Zügen die Vorgänge bei der Chromgerbung erläutern.

Eine Gerbwirkung zeigen nur die basischen Chromverbindungen wie z.B.das 1/3 basische Chromsulfat von der stöchiometrischen Zusammensetzung $CrOHSO_4$. Das sogenannte "Basischmachen" der Chromsals-

lösungen geschieht durch Zusatz von Alkalilauge oder Soda z.B.zu einer wässrigen Chromchloridlösung, wobei primär Hydroxodichloro-Verbindungen entstehen z.B.

$$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl + NaOH = [Cr(H_2O)_3OHCl_2] + NaCl$$

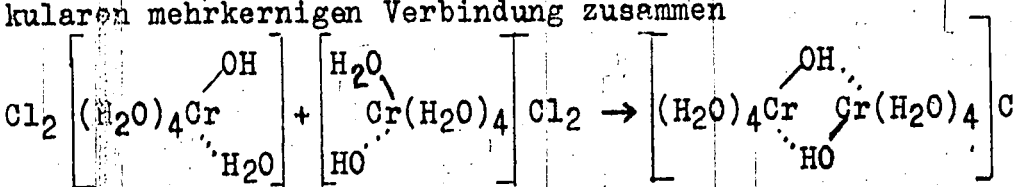
grünes Chromchlorid

Durch Erwärmen der Lösung geht diese Verbindung über in Hydroxopentaquochromchlorid

$$[Cr(H_2O)_5OH]Cl_2$$

Wie sich nun durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit oder durch Bestimmung des Dialysenkoeffizienten zeigen lässt sind diese basischen Verbindungen in wässriger Lösung zu größeren Molekülen den sogenannten Isopolybasen aggregiert.

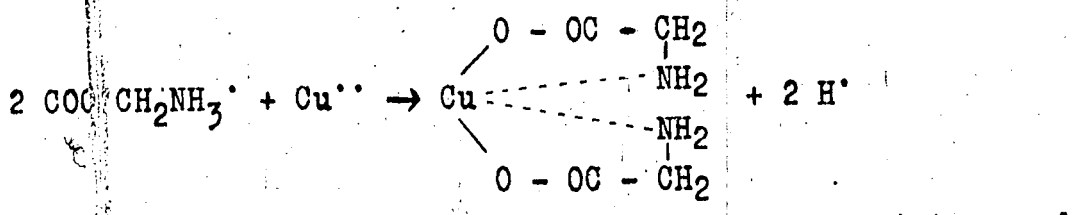
In unserem Falle treten 2 Moleküle des Hydroxopentaquochromchlorids unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zu einer hochmolekularen mehrkernigen Verbindung zusammen



Diesen Vorgang nennt man "Verolung", charakteristisch für eine solche "Ol"verbindung sind die Hydroxylgruppen, die mit einer Hauptvalenz an ein Cr-Atom und mit einer Nebenvalenz an ein zweites Cr-Atom gebunden sind. Diese Olverbindungen sind in wässriger Lösung beständig und lassen sich im Gegensatz zu den nicht aggregierten Verbindungen durch die berechnete Menge Salzsäure nicht mehr in die Ausgangsstoffe zurückverwandeln.

Die Gerbwirkung eines derartigen Aggregationsproduktes wird nun damit erklärt, dass es vermöge seiner kolloidalen Struktur in die Micellen des Kollagens eindringen kann und sich dort das Chrom des kationischen Komplexsalzes mit den Carboxylgruppen des Hautproteins absättigt, während sich die Aminogruppen teilweise nebenvalenzlich an das Chromatom anlagern unter Bildung eines inneren Komplexsalzes.

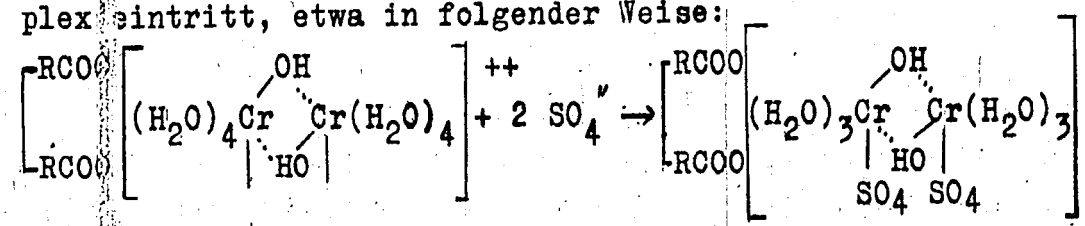
Eine solche Reaktion wird in einfachster Weise durch die Bildung von Glykokollkupfer veranschaulicht.



Voraussetzung für eine solche Komplexsalzbildung ist nun, dass die Carboxylgruppen in der Haut in ionisiertem Zustand vorliegen, was wiederum bedingt ist durch die H'-Konzentration des ganzen Systems. Die Chromgerbung wird gewöhnlich in einem pH-Berich zwischen 3-3,5 durchgeführt. In diesem pH-Gebiet sind nach D.Jordan Lloyd 80 % der in dem Hautkollagen vorhandenen Carboxylgruppen ionisiert.

Diese innere Komplexsalzbildung zwischen einem mehrfach geladenen kationischen Chromkomplex und der Haut muss nun so verstanden werden, dass mehrere Hautfasermoleküle mit solch einem Chromkomplex zusam-mentreten in der Weise, dass eine Vernähung derselben eintritt.

Damit aber solch eine Vernähung auch wirksam und vor allem beständig ist, kommt noch ein zweites hinzu. Es lässt sich leicht zeigen, dass man ein kochbeständiges Chromleder nur dann erhält, wenn in der Gerbflotte komplexbildende zweiwertige Anionen wie Sulfate, Sulfite, Carbonate oder ähnliche Säurereste vorhanden sind. Die Wirkung dieser zweiwertigen Anionen z.B.der Sulfate ist wie folgt zu erklären. Sulfatoreste haben im Gegen-satz zu den Chlorionen die Fähigkeit in den Chromkomplex einzutreten in der Weise, dass nach Absättigung der sauren Stellen der Haut durch den kationischen Komplex eine Umladung desselben in einen anionischen Komplex eintritt, etwa in folgender Weise:



der nun seinerseits in der Lage ist sich an die noch vorhandenen $NH_2$-Gruppen der Haut unter Ammonsalzbildung anzulagern.

Es ist also aus vorstehendem ersichtlich, dass zur Erzielung eines kochbeständigen Chromleders das Vorliegen von aggregierten basischen Salzen und zweiwertiger komplexbildender Anionen, die eine Umladung des Komplexes ermöglichen unbedingt erforderlich ist.

Die Chromgerbung wird in erster Linie für die Herstellung von Oberleder, wie Boxcalf und Rindbox, ferner auch für Bekleidungsleder sowie auch zur Herstellung waschbarer Handschuhleder herangezogen.

Für die praktische Ausführung der Chromgerbung gibt es zwei Arten, die Einbadchromgerbung und die Zweibadchromgerbung.

Für die Einbadchromgerbung, bei der die Gerbung, wie schon der Name sagt, in einer Gerbflotte durchgeführt wird, steht am längsten der Chromalaun $K_2Cr_2(SO_4)_4 \cdot 24\ H_2O$ in Anwendung, der in Form dunkelblaugrüner Kristalle in den Handel kommt und vor der Gerbung durch Zusatz von Soda erst basisch gemacht werden muss. Für die Herstellung eines 1/3 basischen Chromsulfates benötigt man auf 100 kg Chromalaun 10,6 kg calc.Soda.

Die Bedeutung des Chromalauns für die Gerberei ist aber seit der Einführung gerbfertiger Handelsprodukte ständig im Sinken begriffen. Solche gerbfertigen Produkte, die von der I.G. unter dem Namen "Chromosale" herausgebracht werden, sind in ihrer Handhabung für den Gerber einfacher und sie enthalten eine höhere Menge an wirksamem Chromoxyd als der Alaun, so dass sie weniger Transport-und Verpackungsspesen, sowie weniger Lagerraum als Chromalaun beanspruchen.

Von der I.G.werden 4 Chromosal-Marken herausgebracht:

| | $Cr_2O_3$ % | $Na_2SO_4$ % | Basizität |
|---|---|---|---|
| Chromlauge basisch flüssig | 18 | 18 | 4/12 |
| Chromosal B | 26 | 28 | 4/12 |
| Chromosal SF | 33,5 | 3 | 4/12 |
| Chromgerbesalz | 36,0 | 3 | 6/12 |

Die Fabrikation der Chromosale, die in Leverkusen durchgeführt wird, arbeitet die bei der Anthrachinonherstellung abfallende Chromsulfatlauge durch Abstumpfen mit Soda auf, oder stellt die sulfatarmen Marken wie Chromosal SF und Chromgerbesalz durch Lösen von Chromoxyd in einem Unterschuß von Schwefelsäure her. In den Fällen, wo die Menge der Abfallauge nicht ausreicht den Bedarf zu decken wird Natriumbichromat mit schwefliger Säure reduziert.

$$Na_2Cr_2O_7 + H_2O + 3\ SO_2 = 2\ CrOHSO_4 + Na_2SO_4$$

Die Reduktion von Bichromat wird auch häufig mit Glukose oder Melasse durchgeführt. Auf dieser letzten Reaktion beruht auch die Zweibadchromgerbung, die heute jedoch nur noch selten angewendet

wird; in der Hauptsache zur Chevreauherstellung. Bei der Zweibadchromgerbung wird die Blöße zunächst mit dem nicht gerbenden Natriumbichromat in salzsaurer Lösung durchtränkt und hierauf in einem zweiten Bad durch einen Reduktionsprozess in ein gerbendes grünes Chromsalz verwandelt. Die Reduktion im zweiten Bad wird fast ausschließlich mit Thiosulfat und Salzsäure durchgeführt.

Neuerdings wurde von Ludwigshafen auch die Verwendung von Natriumphtalat unter dem Namen Implenal als Zusatzstoff zur Chromgerbung in die Technik eingeführt. Implenal dient hauptsächlich dazu die Fülle des Leders namentlich in dem Flämen zu verbessern. Implenal zeigt mit wasserfreiem Chromchlorid vermischt eine bessere Löslichkeit als mit Chromosal B und wird die gerberische Eigenschaft einer solchen Mischung z.Zt.von uns geprüft.

Für Spezialzwecke, wie Nachgerbung alaungarer Leder steht noch das Chromazetat violett zur Verfügung.

Die Herstellung von wasserfreiem violettem Chromchlorid aus Ferrochrom und Chlor bei hoher Temperatur wurde in letzter Zeit von Ludwigshafen entwickelt. Nach Vorversuchen gibt di-eses Chromsalz nach geei-gneter Abstumpfung und Zusatz von Natriumsulfat einen brauchbaren Gerbstoff. Es sind für die nächste Zeit Versuche in der Praxis in Aussicht gestellt, um auf diese Weise an einer größeren Vergleichsgerbung festzustellen, ob sich gegenüber der gewöhnlichen Chromosal B Gerbung durch die Verwendung von Chromchlorid unter Zusatz von Natriumsulfat und nach geeigneter Abstumpfung irgendwelche Vorteile bieten. Wasserfreies Chromchlorid hat einen $Cr_2O_3$-Gehalt von 48 % gegenüber 26 % beim Chromosal B, wird also bei gleichem Gestehpreis für Chromoxyd frachtliche Vorteile gegenüber Chromosal B zeigen.

Neben den Chromgerbstoffen wurde von Leverkusen in letzter Zeit noch ein Zirkongerbstoff unter dem Namen Blancorol WL für die Herstellung weißer Leder herausgebracht. Blancorol WL wird aus brasilianischen Zirkonerzen z.B.dem Zirklit (Vorkommen Sao Paolo) der 73-85,5 % $ZrO_2$ enthält, nach dem Herauslösen der Haupteisenmenge mit 10-20 % Salzsäure, durch Aufschluß mit Kohlenoxyd und Chlor erhalten, wobei Zirkontetrachlorid absublimiert. Durch Zersetzung des Tetrachlorids mit Wasser erhält man Zirkonoxychlorid das als Blancorol WL in den Handel gebracht wird.

$$ZrCl_4 + H_2O = ZrOCl_2 + 2\ HCl$$

Seiner Zusammensetzung nach ist es demnach ein 6/12 basisches Salz. Blancorol WL wird in der Hauptsache für die Herstellung weißer Oberleder herangezogen, namentlich erhält man mit Blancorol WL gute Riemenleder, da mit Zirkonoxychlorid gegerbtes Leder eine hohe Heißfestigkeit und fast keine Dehnung zeigt und sehr zäh ist. Darüberhinaus kann es noch für verschiedene andere Lederarten verwandt werden, bei denen es auf weiße Farbe ankommt.

Die Blancorol WL-Gerbung ist in ihrer Ausführung schwierig und in starkem Maße von der Reinheit des Wassers abhängig. Ein eisenhaltiges Wasser beeinträchtigt die Farbe des Leders in weitem Maße. Die erhaltenen Leder zeigen eine Heißwasserbeständigkeit von 70-80°, für die Herstellung von weißem waschbaren Handschuhleder hat sich die Blancorol WL-Gerbung bisher nicht durchzusetzen vermocht.

Für die Herstellung weißer Handschuhleder steht schon seit langer Zeit die Alaungerbung zur Verfügung, die wohl die älteste Gerbung überhaupt darstellt und schon im Altertum bekannt war. Die Herstellung eines alaungaren Leders geschieht durch Walken der Blöße mit einem Gemisch von 40-60 % Wasser, 8 % Alaun, 10-20 % Eigelb und 15-40 % Mehl. Nach der Gerbung trocknen die Leder hart auf und werden erst durch einen mechanischen, Stollen genannten, Prozess weich und geschmeidig.

Die gerbenden Eigenschaften des Alauns sind sehr gering, ist doch das Aluminium bis auf einen geringen Teil wieder aus der Blöße auswaschbar, das Aluminium wird also nur reversibel von der Haut gebunden.

In letzter Zeit haben wir in Ludwigshafen Versuche unternommen, die Aluminiumgerbung zu verbessern mit dem Ziel eine irreversibele Bindung des Aluminiums an die Hautfaser zu erreichen und auch von der Verwendung von Eigelb und Mehl unabhängig zu werden.

Bei unseren Versuchen gingen wir davon aus, ähnliche Aluminiumsalze wie die gerbenden Chromsalze herzustellen. Versucht man jedoch basische Aluminiumsalze aus neutralen Aluminiumsalzen durch Abstumpfen mit Alkalien herzustellen, so erhält man sehr bald unlösliche Verbindungen, da der Ausflockungspunkt beim Aluminium wesentlich niedriger liegt als beim Chrom. Für unsere ersten Versuche stellten wir nun basisches Aluminiumchlorid nach dem von Oppau entwickelten Alkylenoxydverfahren her. Durch einen teilweisen Entzug der Salzsäure aus wässrigen Aluminiumchloridlösungen

z.B. mit Äthylenoxyd und Abdestillation des gebildeten Äthylenchlorhydrins erhält man je nach der angewandten Menge Äthylenoxyd wasserlösliche Aluminiumoxychloride oder kolloidale lösliche Tonerdepräparate.

$$2\ AlCl_3 + 3\ H_2O + 3\ CH_2\text{-}CH_2 \rightarrow Al_2(OH)_3Cl_3 + 3\ CH_2OH\text{-}CH_2Cl$$

Alle auf solche Weise erhaltenen Verbindungen deren Basizität über 5/12 liegt vermögen das Aluminium irreversibel an die Hautfaser zu binden. Eine eigentliche Gerbwirkung zeigen jedoch nur die Aluminiumoxychloride die 40-60 % basisch sind. Wir konnten durch Messung der Dialysenkoeffizienten zeigen, dass ein Aluminiumoxychlorid von 50 % Basizität in wässriger Lösung ähnlich wie die entsprechende Chromverbindung aggregiert ist und ein Molekulargewicht von etwa 750 zeigt, also nach Stiasny semikolloidal ist. Ein hiermit gegerbtes Leder hat eine Heißwasserbeständigkeit von etwa 60-65° und lässt sich mit den für weiße Leder üblichen Fettemulsionen nach Zusatz geringer Mengen Emulphor El (einem Anlagerungsprodukt von Äthylenoxyd an Ricinusöl) und puffernd wirkenden Substanzen wie Borax in einwandfreier Weise fetten. Die mit diesen Präparaten gegerbten Leder sind von schön weißer Farbe, doch zeigte es sich, dass sie sich beim belichten und bügeln leicht bräunen. Diese Verfärbung hat ihren Ursprung in der Zersetzung geringer Mengen eines Produkts das sich bei der Herstellung des Aluminiumoxychlorides, wahrscheinlich durch Polymerisation oder Kondensation des Äthylenoxyds gebildet hat und von der Haut mit aufgenommen wurde. Aus diesem Grunde und auch wegen des hohen Preises musste das Alkylenoxydverfahren von uns verlassen werden.

Für die Herstellung des Gerbesalzes, das in Anlehnung an das weißgerbende Zirkonsalz den Namen Blancorol AL erhalten hat, gelang es uns zwei neue Verfahren zu entwickeln.

Durch Auflösen von metallischem Aluminium in einem Unterschuß von verdünnter Salzsäure bezw.Aluminiumchloridlösungen konnten unter Wasserstoffentwicklung klare Lösungen von basischen Aluminiumchloriden erhalten werden, die durch Zerstäubungstrocknung bei niederen Temperaturen weiße, in Wasser sehr leicht lösliche, schwach hygroskopische Produkte ergaben

$$AlCl_3 + Al + 3\ H_2O = Al_2(OH)_3Cl_3 + 3\ H$$

die sich in der oben geschilderten Weise ausgezeichnet zum Gerben eignen und vollkommen lichtechte Leder ergeben.

Die Herstellung der Gerbpräparate nach diesem Verfahren ist von der Lieferung eines eisenfreien Aluminiums abhängig, das aber für diesen Zweck z.Zt.nicht zur Verfügung gestellt werden kann.

Wir haben dann noch ein zweites Verfahren entwickelt, das die Herstellung dieser basischen Aluminiumchloride in eleganter Weise ermöglicht. Durch Elektrolyse von wässrigen Aluminiumchloridlösungen, die etwa 30 % $AlCl_3$ gelöst enthalten, zwischen Graphitelektroden unter Verwendung eines Diaphragmas, ähnlich wie es bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse verwandt wurde, konnten im Kathodenraum je nach der Dauer der Elektrolyse wasserlösliche Oxychloride bezw. hochkolloidale Tonerdepräparate neben Wasserstoff erhalten werden, während sich an der Anode naturgemäß Chlor entwickelte. Die Elektrolyse verläuft mit einer Spannung von 4,0 Volt bei einer Stromdichte von 1000 Amp/qm. Die erzielten Stromausbeuten belaufen sich auf 93-94 %. Man erhält durch die Elektrolyse völlig eisenfreie Produkte, da das Eisen als Oxyd an der Kathode abgeschieden wird. Z.Zt.haben wir in Lu 305d eine Versuchszelle laufen. Das Verfahren erlaubt in höchst einfacher Weise auch die Aufarbeitung von Aluminiumchloridabfallaugen, wie sie heute in vielen organischen Betrieben anfallen und bis jetzt noch verworfen wurden, soweit sie schwefelsäurefrei sind, und gewinnt damit auch volkswirtschaftliches Interesse, zumal man auch Chlor ohne gleichzeitigen Anfall von Natronlauge erhält. Die höherbasischen kolloidalen Lösungen können zur Herstellung der Ramasit-Emulsionen verwendet werden. Andere Verwendungsmöglichkeiten, sowie die Ausfällung der kolloidalen Lösungen durch Druckhydrolyse werden von uns noch geprüft.

Das mit 6/12 basischen Aluminiumchloriden gegerbte Leder hat nun noch gewisse Nachteile, trocknet es doch zu hart auf und genügt die Heiß-wasserbeständigkeit auch nicht in allen Fällen. Bei der Chromgerbung hatten wir nun gesehen, dass für eine einwandfreie Gerbung drei Bedingungen erfüllt sein müssen nämlich Aggregation, Basizität und die Anwesenheit von komplexbildenden Anionen, die eine Umladung des Komplexes ermöglichen. Diese letztere Bedingung ist bei der soeben geschilderten Aluminiumgerbung nicht erfüllt.

Bei der Einführung, der für eine vollkommene Gerbung jedoch unbedingt notwendigen zweiwertigen Komplexbildner stößt man bei der Aluminiumgerbung auf Schwierigkeiten, da die basischen Chloride mit den gewöhnlichen Komplexbildnern wie Sulfato- oder Sulfito-

Resten unlösliche Niederschläge geben. Eine Verbesserung der Gerbung konnte zunächst durch eine Behandlung mit Formaldehyd erreicht werden in der Weise, dass durch Kondensation und Wasseraustritt eine Brückenbildung durch eine $CH_2$-Gruppe zwischen zwei Aminogruppen zweier Kollagenmoleküle eintritt. Eine solche Formaldehydbehandlung, die zweckmässigerweise vor die eigentliche Gerbung tritt, lässt das Leder weich auftrocknen, macht es gut waschbar, doch ist es wegen seiner geringen Zügigkeit für die Handschuhlederindustrie ohne Bedeutung.

Komplexbildner, die die Nachteile der Sulfate nicht aufzeigen haben wir in den aliphatischen Oxysäuren gefunden wie Zuckersäure, Citronensäure oder Glykolsäure. Vor allem der Zusatz von Glykolsäure steigerte die Heißwasserbeständigkeit der Leder bis zur Kochgare und trockneten die so erhaltenen Leder, selbst nach der Heißwasserprobe infolge Vernähung der Hautfasermoleküle weich auf. Es kann angenommen werden, dass die Glykolsäure beim Aluminium die Bildung eines anionischen Komplexes ähnlich wie die Sulfate beim Chrom, ermöglicht. Die nach dieser Gerbmethode gegerbten Leder lassen sich überaus leicht fetten und werden mit dieser Gerbweise z.Zt. Versuche in der Praxis unternommen, da für eine waschbare Aluminiumgerbung, die ohne Mitverwendung von Eigelb und Mehl allgemeines Interesse besteht. Die Leder haben auch überall gefallen, doch steht einer Einführung in die Praxis im Augenblick noch Färbeschwierigkeiten im Wege mit deren Behebung wir aber augenblicklich erfolgreich tätig sind.

Neben den Elementen Chrom und Aluminium und in neuerer Zeit noch Zirkon haben sonst keine weiteren Elemente in der Gerberei festen Fuß fassen können, obwohl es nicht an Versuchen gefehlt hat auch andere Metalle der Gerberei zugänglich zu machen. Hier ist zunächst das Wolfram zu nennen, das von Lawrens in einer amerikanischen Patentschrift und auch von Casaburi in Italien als Gerbstoff empfohlen wurde. Sonst sind noch Kieselsäure, Wismut und Cer in der Literatur als Gerbmittel empfohlen worden.

Sehr viel Arbeit und Mühe ist schon verwendet worden um die Eisensalze der Gerbung zugänglich zu machen und gehen die Versuche mit Eisen zu gerben auf Knapp zurück. Die Eisengerbung ist also genau so alt wie die Chromgerbung. Während die Chromgerbung inzwischen ihren Siegeszug angetreten hat, ist man bei der Eisengerbung

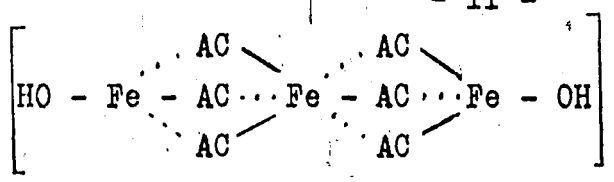
bisher nie über einen größeren Versuch hinausgekommen. Die Hauptschwierigkeiten liegen bei der Eisengerbung u.E.darin begründet, dass es unmöglich ist eine Eisensalzlösung ähnlich wie eine Chromsalzlösung durch Abstumpfen basisch zu machen. Bei der Zugabe von Alkali zu einer Eisensalzlösung erhält man in jedem Fall Eisenhydroxyd, das je nach den gewählten Versuchsbedingungen als unlöslicher Niederschlag ausfällt oder in kolloidaler Form durch überschüssiges Eisenchlorid peptisiert wird. Nun ist es aber allgemein bekannt, dass kolloidale Metalloxyde wohl eine schwache Gerbwirkung zeigen, aber niemals ein brauchbares Leder geben. Beim Eisen kommt überdies noch hinzu, dass das lose eingelagerte, chemisch nicht abgebundene Eisenoxyd durch Autoxydation und Sauerstoffübertragung in Wechselwirkung mit dem Hautprotein tritt und so mit der Zeit eine Zerstörung des Leders bewirken. Alle bisherigen Versuche über Eisengerbung hatten nun zum Ziele das wässrige kolloidale Eisenoxyd in Lösung zu halten. Zu diesem Zwecke sind eine Unzahl Patente genommen worden, die alle irgend einen Zusatzstoff beschreiben der als Schutzkolloid dient.

Als wir in Ludwigshafen nun vor einiger Zeit die Arbeiten über Eisengerbung aufnahmen, die heute aus vorlkswirtschaftlichen Gesichtspunkten auf jeden Fall durchgeführt werden müssen, war es für uns klar, dass wir die bisherigen Wege verlassen mussten und die Erreichung unseres Zieles eines guten Eisengerbung, die ein lagerfähiges Leder geben soll nur bei Beschreitung neuer Wege erreichen konnten.

Wir versuchten die für eine Chromgerbung heute gültigen Anschauungen auf das Eisen zu übertragen, also basische aggregierte Eisensalzlösungen in Gegenwart komplexbildender Anionen auf die Blöße einwirken zu lassen. Basische aggregierte Eisensalze liegen in dem bekannten Salze der Hexaacetatodioxytriferribase vor

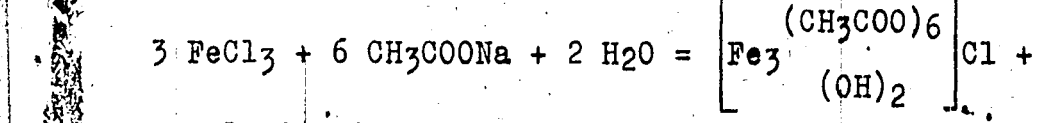
$$\left[Fe_3 \begin{matrix} (CH_3COO)_6 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right] Cl$$

einem dreikernigen kationischen Eisenkomplexsalz, bei dem zwei der bei der Chromgerbung aufgestellten Bedingungen erfüllt sind nämlich Aggregation und Basizität. Die Essigsäurereste ermöglichen hier, ähnlich wie beim Chrom, anstelle der OH-Gruppe die Verknüpfung der Eisenatome.



(AC = Essigsäurerest)

Dieses Eisenkomplexsalz ist in der Literatur beschrieben.Es konnte jedoch dort nur in sehr schlechter Ausbeute erhalten werden. Uns gelang uns das Salz durch Umsatz von Eisenchlorid und Natriumacetat, bezw.aus Eisenchlorid, Essigsäure und Natronlauge in äquivalenten Mengen aus wässriger Lösung zu erhalten und konnten wir die Ausbeute bis auf 97 % d.Th.steigern durch Neutralisation der während der Reaktion sich bildenden Salzsäure mit Soda.



Das Salz ist in Wasser überaus leicht löslich und auch sehr leicht zersetzlich. Durch Zusatz von Harnstoff, der sich in Mengen bis zu 3 Molekülen an die noch freien Restvalenzen des Eisens anlagert, konnten wir das Salz durch Zugabe von 2 Molekülen Harnstoff stabilisieren und als schwerer lösliches Hexaacetatodioxybikarbamidotriferrichlorid mit einem Gehalt von 15 % Kochsalz kristallin aus der Reaktionsflüssigkeit erhalten. Das Kochsalz ist in unserem Falle nicht unerwünscht, da es sowieso zur Vermeidung einer Schwellung der Blöße der Gerbflotte zugesetzt werden muss.

Eine Gerbung mit diesem Komplexsalz ergab ein Eisenleder, das eine Heißwasserbeständigkeit von 70° aufwies, aber in seiner Qualität und Lagerfähigkeit noch zu wünschen übrig ließ.

Als kationisches Komplexsalz erklärt dieses Salz, dem wir den Namen Ferrigan O gaben, nur eine Absättigung der sauren Stellen der Haut. Eine Umladung des Komplexes zu einem anionischen gelang uns nun auf Grund der Theorie von Brintzinger, derzufolge eine ganze Anzahl Komplexsalze, wie z.B.das Hexaminkobaldchlorid $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ befähigt sind in zweiter Sphäre Sulfatreste einzulagern und somit zweischalige komplexe Anionen zu bilden. $[Co(NH_3)_6(SO_4)_4]^{5-}$.

Setzt man dem Ferrigan O in wässriger Lösung Sulfatreste hinzu, so erhält man tatsächlich einen anionischen Komplex, während das Ferrigan O bei Messung der Hittorfschen Überführung zur Kathode wandert, wandert es auf Zusatz von Sulfaten zur Anode. Durch Messung des Dialysenkoeffizienten ergab sich, dass auf Zusatz von Natriumsulfat 4 Sulfatoreste sich in den Eisenkomplex ein-

gern, unter Bildung eines zweischaligen anionischen Komplexes

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]^{1+} \rightarrow \left[Fe_3 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix} (SO_4)_4\right]^{7-}$$

Hierdurch sind äusserlich betrachtet alle für die Chromgerbung aufgestellten und als richtig erkannten Prinzipien bei der Eisengerbung erreicht. Man erhält auch tatsächlich durch Zusatz von Sulfationen zu der Gerbung ein besseres Leder und die Heißwasserbeständigkeit wird auf 75-80° erhöht. Ein Nachteil liegt bei dieser Gerbmethode noch darin begründet, dass man die Sulfationen in Form von freier Schwefelsäure zugeben muss, da ein Zusatz von Natriumsulfat zu leicht Ausflockungen ergibt, die den Gerbverlauf beeinträchtigen. Bei den mit Schwefelsäurezusatz gegerbten Ledern ist ein nachträgliches Neutralisieren nicht möglich und enthalten diese Leder zuviel freie Säure, die leicht eine hydrolytische Zerstörung des Leder verursacht.

Für die Schwefelsäure musste demnach ein Ersatz gesucht werden, der in der Glykolsäure gefunden wurde. Der Glykolsäure ist hierbei die gleiche Funktion wie den Sulfationen zuzuschreiben, also Umladung des Eisenkomplexes, ob dies durch Bildung eines zweischaligen Komplexes oder durch eine chemische Veränderung des Ferrigan © Komplexes geschieht, konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Ein mit Glykolsäurezusatz gegerbtes Leder kann sowohl ähnlich einem Chromleder, während der Gerbung abgestumpft werden als auch nach Beendigung der Gerbung vor der Fettung mit Bikarbonat oder Borax neutralisiert werden. Ein so gegerbtes Leder zeigt eine gute Fettaufnahme und ist kochgar demnach vollständig gegerbt.

Nach diesem Gerbverfahren werden z.Zt.in der Praxis auf Rindsblößen Versuche durchgeführt und aus den erhaltenen Fahl- und Waterprooffledern Stiefel angefertigt, mit denen Tragversuche durchgeführt werden. Die bisher durchgeführten Tragversuche verliefen durchaus befriedigend und konnte keine Verschlechterung des Leders beim Tragen oder Lagern festgestellt werden. Eine Kurzprüfmethode zur Feststellung der Lagerfähigkeit der Eisenleder ist bis jetzt trotz vieler Arbeit des KWI für Lederforschung in Dresden noch nicht aufgefunden worden. Gegenwärtig führen wir gemeinsam mit der Kautschukprüfstelle der Buna-Werke G.m.b.H. in Schkopau Alterungsversuche an Eisenledern unter Sauerstoffdruck in der Bierer-Davis-

Anlage durch, die Erfolg-versprechend sind.

Hübner

Einschreiben

1117

Farben-Gruppe:
Alizarin-Abteilung
(Indanthren-F.)
Hochdruck-Versuche Lu.

Farben-Gruppe:
L.E.-Abteilung
T.B. = "
Zn. = "

Ludwigshafen, den 13. Mai 1943 C/D.

Betrifft: Reinigung und Konzentration von Abfallschwefelsäuren.

Wir übersenden Ihnen anbei den Laborbericht Nr. 449 unseres Herrn Dr. von Nagel über

Laboratoriumsversuche zur Reinigung und Konzentration von Abfallschwefelsäuren

vom 28.4.1943 zur gefl. Kenntnisnahme und zum Verbleib.

ppa. Johannson

1 Anlage.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN/RHEIN
ANORGANISCHE ABTEILUNG

# Laboratoriumsversuche zur Reinigung u.Konzentration von Abfallschwefelsäuren.

Bericht des Herrn Dr.v.Nagel
vom 28.4.1943

## Zusammenfassung:

Es werden Laboratoriumsversuche in einer Glasapparatur zur Reinigung und Konzentration verschiedener Abfallschwefelsäuren beschrieben. Die untersuchten Abfallsäuren liessen sich alle (1 - 12) auf reine 96%ige Schwefelsäure verarbeiten. Die Ammoniumbisulfat-Rückware (13) liess sich soweit aufhellen, dass ihre spätere Nutzbarmachung diskutabel erscheint.

Im Werk Ludwigshafen fällt eine Reihe von Rück- und Abfallschwefelsäuren an, die z.T. nach erfolgter Denitrierung zur Wiederverwendung oder zum Verkauf gelangen können. Lediglich bei zwei schwarzen Abfallsäuren, nämlich der Indanthrenabfallsäure und der Nekalabfallsäure, ist eine Wiederverwendung nur in ganz beschränktem Umfange möglich.

Als neben dem Anfall dieser beiden Säuren auch ein zukünftiger Anfall grösserer Mengen Abfallschwefelsäure von der Arylsulfonat-Herstellung in Aussicht stand, wurden Proben dieser 3 Säuren zur laboratoriumsmässigen Aufkonzentration an Höchst (Dipl.Ing.Moosbrugger) gegeben, wo zahlreiche Erfahrungen auf diesem Gebiet vorliegen. Nach erfolgter Untersuchung hat die Anorganische Fabrik Höchst mit Schreiben vom 18.2.42 empfohlen, die 3 Säuren, deren Anfall damals in dem $SO_3$-Verhältnis Indanthrensäure : Nekalsäure : Arylsulfonatsäure = 1 : 1 : 8 vermutet wurde, zu mischen, dann nach Oxydation der organ. Verunreinigungen mittels geringer Mengen Salpetersäure zu filtrieren und anschliessend in normaler Weise dem Pauling-Konzentrationskessel aufzugeben. Infolge des grossen Anteils an der relativ stark verdünnten und verhältnismässig reinen Arylsulfonat-Abfallsäure wurde, wie Höchst schreibt, bei den Versuchen ohne Schwierigkeit eine 96,5%ige, helle Schwefelsäure erhalten.

Als sich später herausstellte, dass die Arylsulfonatsäure nicht in den erwarteten grossen Mengen anfallen würde, erschien es geraten, jede einzelne Säure zu untersuchen. Für diese Untersuchung wurde eine kleine Apparatur aus Jenaer Glas im Laboratorium der Bisulfit-Fabrik Lu 41 aufgestellt. Nach Untersuchung der 3 obengenannten Säuren wurden die Versuche auf weitere Abfallschwefelsäuren ausgedehnt. Bei diesen Versuchen wurde lediglich ermittelt, auf welche Weise jede einzelne Abfallsäure in reine 96%ige Schwefelsäure umgewandelt werden kann. Fragen der Wirtschaftlichkeit wurden bewusst ausser acht gelassen.

Im Nachfolgenden sind die Ergebnisse der auf breiterer Basis ausgeführten Untersuchungen kurz aufgeführt. Alle negativen Versuche werden nicht beschrieben. Als letzter Versuch ist eine Untersuchung genannt, die das Ziel hatte, eine in der Acrylester-Fabrik Lu anfallende schwarze Ammoniumbisulfitlauge soweit aufzuhellen, dass sie in Zukunft in die Ammonsulfat-Produktion Copau eingehen könnte.

Apparatur und Versuchsausführung:

Die verwendete Apparatur ist in der beifolgenden Zeichnung wiedergegeben. Sie bestand aus einem 5 Liter-Kolben, auf den mittels Schliff ein gläserner Dephlegmator (Höhe 70 cm, Durchmesser 7 cm) aufgesetzt war. Der Kolben hatte ausserdem 2 bis 4 kleinere Stutzen mit Glasschliffen für Säureauslauf, Temperaturmessung, evtl. Zugabe von $HNO_3$ etc. Der Dephlegmator war mit Raschigringen aus Glas gefüllt. Die Brüden wurden mit Unterdruck (50 mm Wassersäule) durch einen Liebig-Kühler abgesaugt. Der Kolben ruhte auf einem Sandbad, das für diesen Zweck eigens angefertigt wurde und auf 3 starken eisernen Beinen stand. Die Heizung erfolgte mit 6 Bunsenbrennern. Die Temperatur im Kolben betrug 310 - 330°C. Der aus dem Sand herausragende Teil des Kolbens und der Dephlegmator waren mit Asbest isoliert. Bei der Untersuchung stark verunreinigter und stark schäumender Säuren ging der Dephlegmator einige Male zu Bruch. Im Grossen und Ganzen hat sich aber die Glasapparatur durchaus bewährt. Es erwies sich als zweckmässig die dünne Abfallsäure mittels eines Glasrohres bis in die Raschig-Ringe einzuführen. Die Brüden-Übergangstemperatur betrug 120°C.

Bei den Versuchen wurde so verfahren, dass je nach Konzentration (Menge des zu verdampfenden Wassers) und Art von der zu reinigenden Säure 700-1500 g/h aufgegeben wurden. Sofern es erforderlich war, wurde 60%ige Salpetersäure zugefügt. Die Menge der zugeführten Salpetersäure ist nachfolgend in g $HNO_3$ 100%, bezogen auf 100 g eingefüllte dünne Abfallschwefelsäure angegeben.

Versuchsergebnisse:

1.) Arylsulfonat-Abfallsäure (Dr.Küspert):
63,7 Gew.% $H_2SO_4$
0,8 " C

Die Säure war dunkel und klar und sah etwa aus wie schmutziges Maschinenöl. Setzte man der Säure ½% $HNO_3$ zu und gab sie in normaler Weise über den Dephlegmator dem Pauling-Kolben auf, so wurde eine schwach gelbliche bis wasserhelle, 96%ige Schwefelsäure erhalten.

2.) Indanthren-Abfallsäure (Dr.Kirchner):
82,0 Gew.% $H_2SO_4$
0,64 " C

Die Säure war schwarz und undurchsichtig. Die Säure musste auf 50% $H_2SO_4$ verdünnt werden. Nach Zusatz von ½% $HNO_3$ zu dieser verdünnten Säure schieden sich die organ. Verunreinigungen weitgehend ab und konnten sofort abfiltriert werden. Bei anschliessender Aufgabe über den Dephlegmator in den Pauling-Kolben wurde eine helle, konzentrierte Säure erhalten.

3.) Nekal-Abfallsäure (Dr.Limbacher):

82,0 Gew.% $H_2SO_4$
4,26 " C

Die Säure war tiefschwarz und neigte leicht zum Schäumen. Die Säure wurde mit Wasser auf 70% $H_2SO_4$ verdünnt, auf 150°C erhitzt (nicht höher, sonst schäumte sie über) und durch Filtration bzw.Dekantation von den sich oben abscheidenden Verunreinigungen getrennt. Die jetzt 65,0% $H_2SO_4$ enthaltende Säure war noch immer schwarz und enthielt 2% C. Sie liess sich zu einer wasserklaren 96%igen $H_2SO_4$ aufkonzentrieren, wenn man sie über den Dephlegmator laufen liess und gleichzeitig etwa 15% $HNO_3$ direkt in den Pauling-Kolben einführte.

Die Zugabe der Salpetersäure durfte nicht über den Dephlegmator erfolgen, da sich die Verunreinigungen erst bei höherer Temperatur (über 300°C) zerstören liessen.

4.) Nekal-Abfallsäure Hüls (übersandt mit Schreiben vom ..2.43):

80,35 Gew.% $H_2SO_4$
5,55 " C

Die Säure verhielt sich grundsätzlich wie die Ludwigshafener Nekalsäure.

5.) Nekal-Abfallsäure Hüls vorgereinigt (übersandt mit Schreiben v.25.11.42):

57,2 Gew.% $H_2SO_4$
0,4 " C

Die Säure war durchsichtig, hatte eine gelblichbraune Farbe und sah etwa aus wie Weinbrand. Die Säure, die durch Erhitzung mittels Kohle-Elektroden auf 150°C vorgereinigt worden war (Dr.Nitzschke) liess sich zu einer wasserhellen Säure aufkonzentrieren, wenn man sie über den Dephlegmator in den Pauling-Kolben einlaufen liess und gleichzeitig etwa 3% $HNO_3$ direkt in den Kolben zugab. Versuchte man die Säure ohne Zugabe von Salpetersäure aufzukonzentrieren, so färbte sie sich wieder tiefbraun. (Der Befund wurde Hüls mit Schreiben vom 6..43 mitgeteilt).

6.) Acetylen-Reinigungssäure Hüls (übersandt mit Schreiben vom 25.11.42):

85,4 Gew.% $H_2SO_4$
3,93 " C

Die dicke, schwarze Säure wurde auf 50% $H_2SO_4$ verdünnt und filtriert. Diese jetzt 1,28% C enthaltende Säure wurde in eine wasserhelle 96%ige Schwefelsäure umgewandelt, wenn man sie über den Dephlegmator in den Pauling-Kolben einlaufen liess und 10% $HNO_3$ direkt in den Kolben zugab. Der Befund wurde Hüls mit Schrb. vom 25.3.43 mitgeteilt.

7.) N 1 - Wasch-Schwefelsäure (Acrylnitril) (Dr.Keller):

88,4 Gew.% $H_2SO_4$
6,4 " $C^2$ $SO_4$

Die Säure war dick, tiefschwarz und neigte sehr leicht zum Schäumen. Die Verunreinigungen liessen sich zum Teil entfernen, indem man die Säure auf 50% $H_2SO_4$ verdünnte (starkes Schäumen) und nach etwa 1-stündigem Stehen filtrierte. Die filtrierte Säure liess sich dem Pauling-Kolben nicht über den Dephlegmator zugeben, da sie sich im Dephlegmator vollkommen in Schaum verwandelte. Sie liess sich jedoch aufkonzentrieren, indem man sie direkt in den Kolben eintropfen liess und getrennt von ihr (sonst Reaktion mit starkem Schäumen) durch einen anderen Stutzen etwa 40% $HNO_3$ ebenfalls direkt in den Kolben zugab. Die Dephlegmation erfolgte mit Wasser.

8.) Alkylatbenzin-Abfallsäure (Dr.Corr):
Nacharbeitung nach OZ 13131

73,4 Gew.% $H_2SO_4$
9,0 " $C^2$ $SO_4$

Nach Beispiel 1 der Anmeldung OZ 13131 wurde 1 kg der schwarzen Säure, die von Dr.Corr für den Konzentrationsversuch eigens hergestellt worden war, in 600 ccm 80°C heissen Wassers eingerührt und dann in einem Scheidetrichter über Nacht stehen gelassen. Die untere Schwefelsäureschicht liess sich leicht von dem darüber befindlichen ausgeschiedenen Öl abtrennen. Die abgetrennte Säure wurde mit 40 g $HNO_3$ versetzt und 5 Minuten auf 80°C erwärmt. Dies musste noch zweimal wiederholt werden, bis die Säure weingelb und klar durchsichtig wurde. Bei normaler Aufkonzentration im Pauling-Kolben wurde aus dieser Säure eine klare, noch etwas gelbliche, konzentrierte Schwefelsäure erhalten.

9.) Nitrobenzol-Abfallsäure Chem.Werke Dornach: (übersandt mit Schrb.v.8.2.43)

73,65 Gew.% $H_2SO_4$
0,55 " C
0,28 " $N_2O_3$

Die schwarzrote Säure zeigte an der Oberfläche geringfügige ölige Ausscheidungen. Die Säure liess sich bei normaler Aufarbeitung im Pauling-Kolben zu einer hellen, noch etwas grünstichigen, 96%igen Schwefelsäure verarbeiten. Bei Zugabe von etwa 2% $HNO_3$ in den Paulingkolben wurde die Säure nahezu wasserklar. (Der Befund wurde der Zw.-Abt.Ludwigshafen mit Schrb. vom 10.4.43 mitgeteilt).

10.) Binitrobenzol-Abfallsäure Chem.Werke Dornach (übersandt mit Schrb.v.8.2.43):

72,25 Gew.% $H_2SO_4$
0,38 " C
1,53 " $N_2O_3$

Die gelbgefärbte klare Abfallsäure hatte an der Oberfläche Abscheidungen von weissen, nadelförmigen Kristallen. Die Säure liess sich bei normaler Arbeitsweise im Pauling-Kolben auf grünstichige, helle 96%ige Schwefelsäure verarbeiten. Das Kühlwasser des Liebig-Kühlers musste allerdings abgestellt werden, da sonst Verstopfungen durch unzerstört gebliebene Nitrokörper eintraten. Durch Zugabe von 5% $HNO_3$ direkt in den Pauling-Kolben konnte die konzentrierte Säure praktisch wasserklar erhalten und die Menge der unzerstört gebliebenen Nitrokörper verringert werden. (Der Befund wurde der Zw.-Abtlg. Ludwigshafen mit Schrb. v. 10.4.43 mitgeteilt).

11.) Nitrotoluol-Abfallsäure Chem.Werke Dornach: (übersandt mit Schrb.v.8.2.43)

70,1 Gew.% $H_2SO_4$
0,53 " C
1,18 " $N_2O_3$

Die gelbbraune, trübe Abfallsäure zeigte an der Oberfläche kristallinische Abscheidungen organischer Körper. Die Säure liess sich bei normaler Arbeitsweise im Pauling-Kolben zu einer hellen, gelbstichigen, 96%igen Schwefelsäure aufkonzentrieren. Das Kühlwasser des Liebigkühlers musste allerdings abgestellt werden, da sonst Verstopfungen durch unzerstört gebliebene Nitrokörper eintraten. Durch Zugabe von 5% $HNO_3$ direkt in den Pauling-Kolben konnte die konzentrierte Säure praktisch wasserklar erhalten und die Menge der unzerstört gebliebenen Nitrokörper verringert werden. (Der Befund wurde der Zw.-Abteilung Ludwigshafen mit Schreiben vom 10.4.43 mitgeteilt).

12.) Nitroxylol-Abfallsäure Mühlhauser Chemische Werke: (übersandt m.Schrb.v.26.2.43)

71,4 Gew.% $H_2SO_4$
0,47 " C
0,48 " $N_2O_3$

Die braune, trübe Abfallsäure liess sich bei normaler Arbeitsweise im Pauling-Kolben zu einer gelben, 96%igen Schwefelsäure aufkonzentrieren. Bei längerer Versuchsdauer war es zweckmässig, das Kühlwasser des Liebig-Kühlers abzustellen, da die Gefahr einer Verstopfung bestand. Bei Zugabe von 2% $HNO_3$ direkt in den Kolben, wurde eine farblose, schwach trübe 96%ige Säure erhalten. Die Trübung in der erhaltenen konzentrierten Säure setzte sich mit der Zeit als weisser Niederschlag ab. Dieser bestand aus $Fe_2(SO_4)_3$.

13.) Ammoniumbisulfat-Rückware der Acrylester-Fabrik (Dr.Baur):

70 Gew.% $H_2SO_4$
6 " $NH_3$
24 " $H_2O$ + organ.Verunreinigg.
(Erstarrungspunkt 50-60°C)

Der Schwefelsäure- und Ammoniumbisulfat-enthaltende schwarze Äthylester- und Methylestersumpf könnte der Ammonsulfat-Fabrik Oppau zugeführt werden, wenn er sich aufhellen ließe und nicht schäumte. Durch Verdünnung sowohl des Äthylester- als auch des Methylestersumpfes mit 25 Gew.-% Wasser, Zugabe von 3 Gew.-% $H_2O_2$ 100% in Form einer 30%igen Lösung und kurzes Aufkochen wurden die Proben stark aufgehellt und zeigten nur noch eine relativ geringe Schaumbildung. (Der Befund wurde der Ammonsulfat-Fabrik Oppau und der LK-Abteilung mit Schrb. vom 27.5.42 mitgeteilt. Die Angelegenheit wird von letzterer Stelle weiterverfolgt).

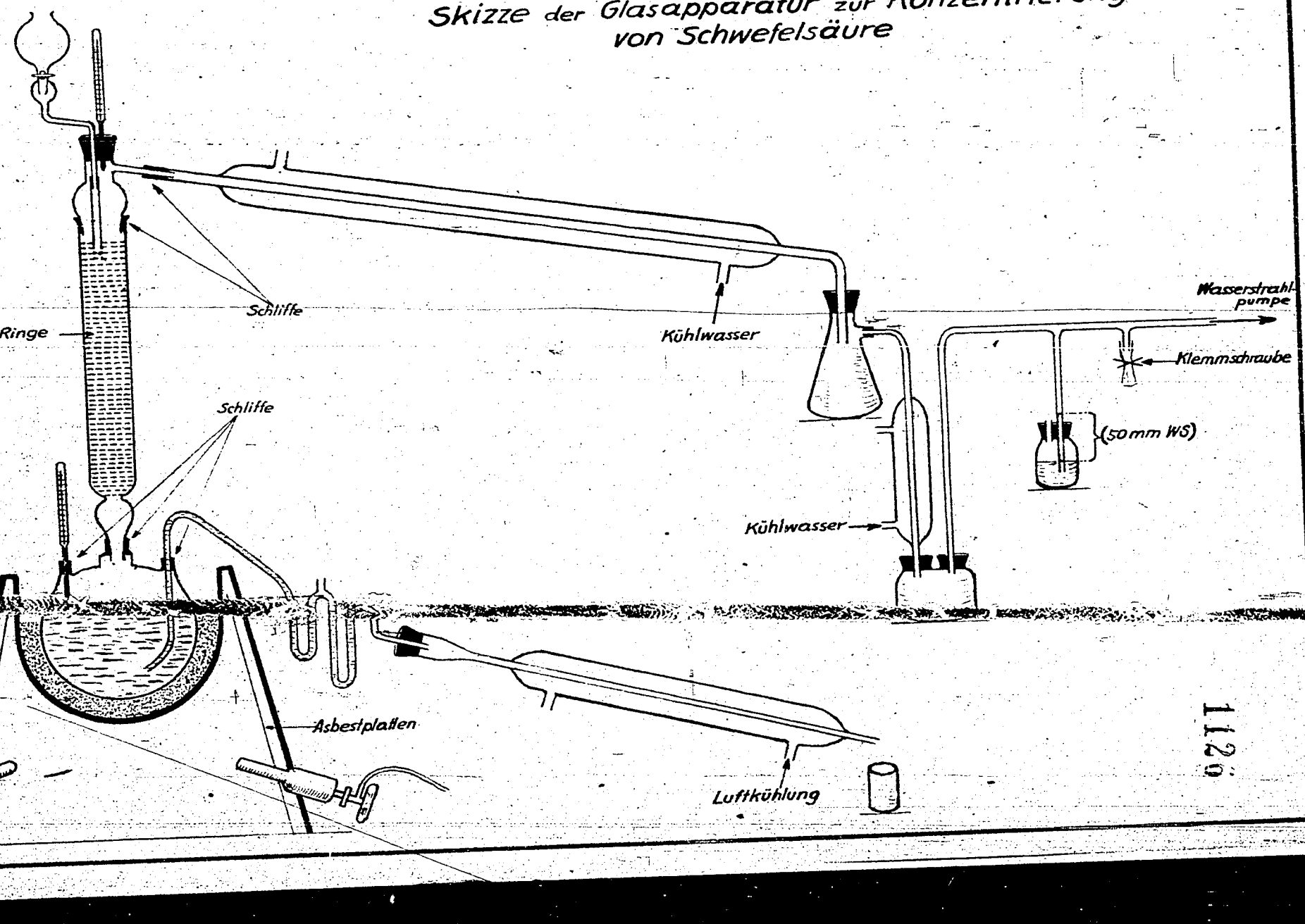
Die Versuche wurden in Zusammenarbeit mit den Herren Dr.Immel und Dr.Spormann im Laboratorium der Bisulfit-Fabrik Lu 41 im wesentlichen im Jahre 1942 ausgeführt. Bei mehrfacher Abwesenheit wurde der Unterzeichnete durch Herrn Dr.Spormann vertreten. Infolge Einziehung des Laboranten Heilig zur Wehrmacht mussten die Versuche abgebrochen werden.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein
Tag 15.4.43 Name Y.N.

Hoba.

Urheberrechtsschutz nach DIN 34

# Skizze der Glasapparatur zur Konzentrierung von Schwefelsäure




1126

# Die Alkylierungsreaktion Isopentan + Propylen in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure.

- - -

Inhalt:

1.) Einleitung.
Reaktionsmechanismus,
Ausgangsmaterial und Apparatur,
Arbeitsweise.

2.) Untersuchung der Reaktionsbedingungen.
Temperatur,
Durchsatz bzw. Verweilzeit,
Das Verhältnis i-Pentan : Propylen,
Säureverbrauch und - stärke.

3.) Alkylateigenschaften und Zusammensetzung.
Produktverteilung,
Oktanzahl, Jodzahl, Dichte,
Feinfraktionierung,

4.) Ergebnis und Zusammenfassung.

1.) Einleitung.

Die Alkylierung i - Pentan + Propylen war in den bekanntgewordenen Arbeiten nur flüchtig behandelt worden, da schon hierbei ihr ungünstiger Verlauf infolge der Anwendung des Propylens als Olefin und die unbefriedigenden Eigenschaften des Produktes ( niedrige Oktanzahl ) erkannt worden waren. ( Birch u.a., Ind.Eng.Ch. 1939, 1079).

Auch rohstoffmäßig kommt dieser Reaktion infolge der verhältnismäßig geringen anfallenden Mengen i - Pentan, die noch dazu infolge ihrer hohen O.Z. und ihres tragbaren Dampfdruckes im Benzin untergebracht werden können, nicht das Interesse zu, das etwa die i- Butan - Butylen - Alkylierung auszeichnet. Immerhin kann angenommen werden, daß für eine lohnende Verarbeitung i - Pentan aus Hydrierungsprodukten zur Verfügung stehen würde.

Die vorliegende Untersuchung soll die Kenntnis der Reaktion auf einen weiteren Bereich von Reaktionsbedingungen ausdehnen und so eine sicherere Beurteilung ermöglichen, ob durch eine geeignete Arbeitsweise nicht günstigere Resultate erhalten werden können.

In kontinuierlichen Versuchen wurde die Abhängigkeit der Ausbeute, Produktverteilung - und eigenschaften sowie des Säureverbrauches von Temperatur, Durchsatz bzw. Verweilzeit, dem Verhältnis i - Pentan : Propylen und der Konzentration der angewandten Säure untersucht. Aus den durch Feinfraktionierung isolierten Produkten läßt sich ein Rückschluß auf den Reaktionsmechanismus ziehen.

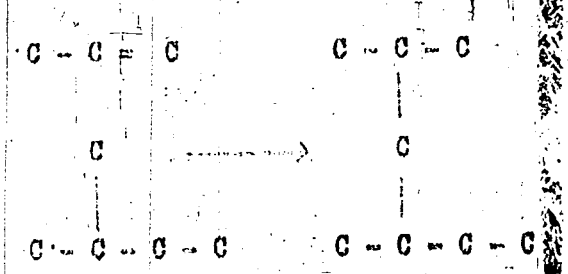
Reaktionsmechanismus.

Meist wird die Bildung eines Esters aus Olefin + Säure als Zwischenprodukt der Alkylierungsreaktion angenommen. Während dies im Falle des Butylens infolge der festgestellten Reaktionsfähigkeit des Mono - und Dibutylsulfats zutreffen mag, kann diese Annahme für vorliegende Reaktion nicht gemacht werden; denn der reine Propylester reagiert nur schwer und unvollkommen mit i - K.W. unter Bildung z.T. ungesättigter Produkte ( Birch u.a., l.c. ). Es muß also direkte Kondensation unter Einwirkung der konz.Schwefelsäure angenommen werden.

Die Esterbildung beim Zusammentreffen des Propylens mit der Schwefelsäure ist unvermeidlich und führt zu Verlusten von 10 - 25 % Olefin, da der Ester fast ganz mit der sich rasch verbrauchenden Schwefelsäure entfernt wird. Durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen, vor allem

Anwendung eines großen i-Pentanüberschusses läßt sich dieser Verlust zurückdrängen. Doch auch bei den dann auftretenden Ausbeuten von über 100% der Theorie geht noch etwa 10% des Propylens mit der Schwefelsäure ab, sodaß hierbei je Mol Propylen mehr als 1 Mol i-Pentan (1,1-1,2Mol) in das Alkylat eingeht, wie dies analog von anderen Alkylierungen her bekannt ist.

Den Hauptbestandteil des Alkylats mit etwa 45% bildet das 2,4 Dimethylhexan. Die Verknüpfung der beiden Molekülle erfolgt also vorzugsweise vom mittleren C des Propylens mit der Seitenkette des i-Pentans.



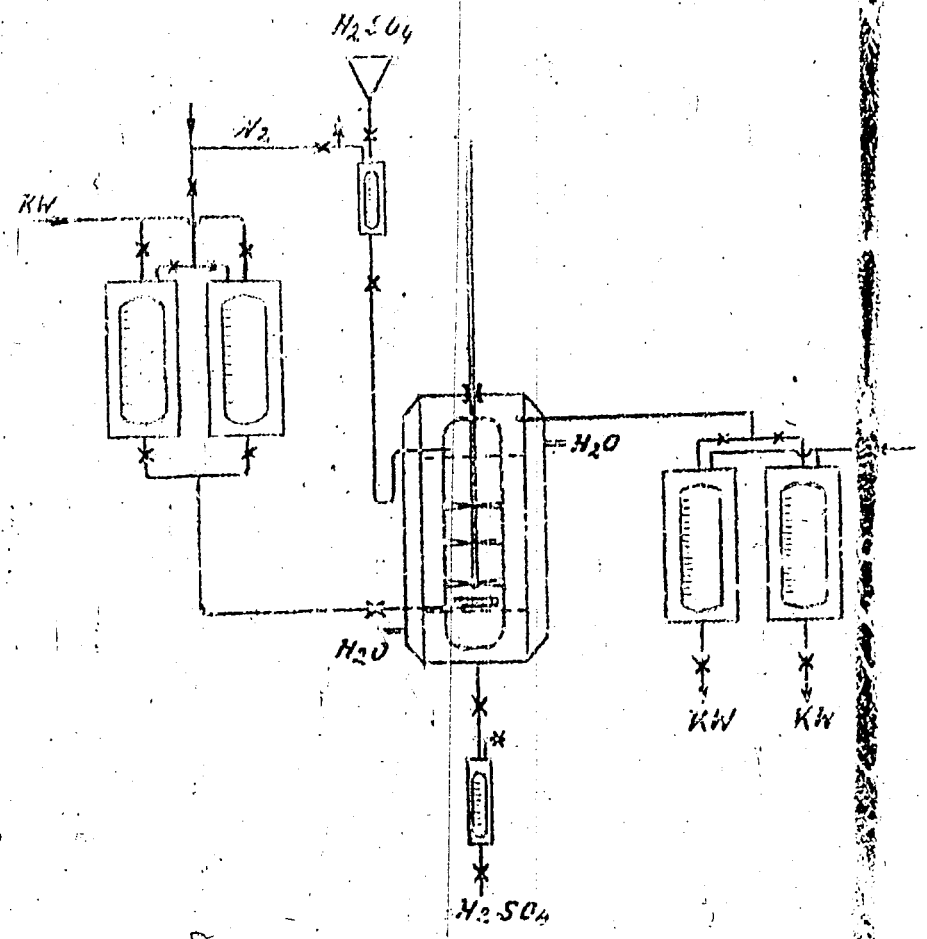
## Ausgangsmaterial und Apparatur.

Das angewandte i-Pentan hatte Siedegrenzen von 26 - 29° ( 2m Raschig - Kol.) und enthielt höchstens 5% n - Pentan. J.Z.= 0,1. Das Propylen war 99%ig.

Die beiden K.W. wurden im gewünschten Verhältnis in eine Bombe eingewogen und flüssig aus 2 alternierenden Meßgläsern mit $N_2$ - Überdruck durch eine Glasfritte in den Reaktionsraum gedrückt, wo sie sofort von einem Rührer ( 200 U/Min). erfaßt wurden.

Der eigentliche Reaktionsraum betrug 450 ccm. Er setzte sich nach unten und oben in mit Ringen gefüllten Beruhigungszonen von je 200 ccm für die $H_2SO_4$ - bzw. K.W.- Schicht fort. Die Temperaturen wurden durch Außenkühlung eingestellt. Die oben abfließende K.W -Schicht, die aus Alkylat und überschüssigem Pentan besteht, wurde über 2 alternierende Meßgefäße abgezogen. Die konz. $H_2SO_4$ wurde dem oberen Teil des Reaktionsgefässes kontinuierlich aus einem Meßglas zugeführt und die verbrauchte Säure am tiefsten Punkt des Gefäßes in gut abgesetztem Zustand kontinuierlich über ein Meßglas abgezogen.
Bis zu einem Mischungsverhältnis $i\text{-}C_5H_{12} : C_3H_6 = 5 : 1$ und einer Temperatur von 26° wurde drucklos in Glas, bei mehr Propylen oder höherer

Temperatur unter 4 atü in Eisengefäßen gearbeitet.




Schema der Alkylierungsapparatur.

Die anfallenden K.W. wurden gewaschen und destilliert ( 2 m-Raschig-Kolonne). Der $C_5$-frei Sumpf ( > 38°) wurde als Gesamtalkylat bezeichnet. Hiervon wurde in einer 2 m - Raschig - Kolonne eine Siedekurve ermittelt und die Fraktionen den üblichen Bestimmungen unterworfen. Die ausgehende $H_2SO_4$ wurde titriert und ihre Dichte bestimmt.

Das Volumenverhältnis $H_2SO_4$ : K.W. im Reaktionsraum und damit in der Emulsion wurde nicht variiert und stets 1 : 1 gehalten. Die anfangs normalerweise 98%ige Säure wird durch die Nebenreaktionen der Alkylierung verdünnt und ihre Volumen steigt. Zur Aufrechterhaltung der für die Alkylierung notwendigen oder gewählten Konzentration muß dauernd frische Säure zugeführt werden. Zur Konstanthaltung des Säurestandes im Reak-

tionsraum, was durch zeitweises Abstellen ( alle 4 Stl.) kontrolliert wird, muß eine Säuremenge abgezogen werden, die nach Gewicht und Volumen größer, nach Titer und Dichte geringer ist als die im gleichen Zeitraum zugeführte Säuremenge. Sobald die Säure im Reaktionsraum eine konstante Zusammensetzung erreicht hat, ergibt sich daraus zusammen mit den angewandten Mengen und den daraus erhaltenen Ausbeuten ein abgerundetes Bild der Beziehungen dieser Größen. Die in folgenden angegebenen Werte entsprechen solchen beliebig lange aufrechterhaltenen Gleichgewichtszuständen.

Die Verweilzeit [illegible], in einem Reaktionsraum von 450 ccm, der schon halb mit $H_2SO_4$ gefüllt ist, ist mit der stündlichen Durchsatzmenge durch die Beziehung verknüpft: Verweilzeit in Minuten = $\frac{13.500}{\text{ccm Reaktionsraum} \cdot (\%)}$.

Übersäure-Stärke (ÜS) = % Alkylat ( ~ 30°)/1 Reaktionsraum.

Optimaler Durchsatz ist jener, bei welchem die Säure unter konstantem Gleichgewichtszustand eben noch dauernd reaktionsfähig erhalten werden kann.

Ausbeute der Theorie ist die aus den eingesetzten Propylen erhaltene Ausbeute, volle Ausnutzung = 100 %.

Ausbeute, bezogen auf 100 g Propylen, sind g Alkylat aus 100 g Propylen, 100 % der Theorie = 271,5 g Ausbeute/ 100 g Propylen.

Die Ausnutzung des i-Pentans ist also nicht erfaßt.

Untersuchung der Reaktionsbedingungen.

Temperatur.

Vorausgehende, diskontinuierliche Versuche Herrn Dr. Kolb's hatten bereits gezeigt, daß bei 25 - 30° die besten Ergebnisse erhalten werden. Bei niedrigerer Temperatur ( 0 - 20°) treten Olefinverluste durch Esterbildung in den Vordergrund, während oberhalb 30° Polymerisation und Oxydation merklich wird.

Kontinuierliche Versuche, in der beschriebenen Weise durchgeführt, ergaben folgendes Bild: (siehe Diagramm 1)

Tabelle 1.

Durchsatz 600 ccm/hRZ. $C_5 : C_3 = 5 : 1$ (Mol).
Verweilzeit 22,5 Min. Essigsäure (98%)/h = 40 ccm (=72 g $H_2SO_4$)

| t | Ausbeute/100 g Propylen | Ausbeute % d. Theorie | Säureverbrauch |
|---|---|---|---|
| 21 | 192 g | 71 | 0,99 |
| 26 | 202 | 74,5 | 0,93 |
| 31 | 201 | 74 | 0,94 |
| 35 | 185 | 68 | 1,02 |

Auch der Maximale Durchsatz ist bei 26° höher als bei 21°.

Tabelle 2.

| t | max. Durchsatz | Ausbeute /100 g $C_3$ | Ausbeute % der Theorie | Säureverbrauch kg Säure/kg Alkylat | RZA |
|---|---|---|---|---|---|
| 21 | 600 ccm | 192 | 71 | 0,99 | 0,16 |
| 26 | 600 " | 179 | 66 | 0,80 | 0,20 |

Die besten Werte werden also bei 26° erhalten.
Die folgenden Versuche sind daher mit einer Ausnahme bei dieser Temperatur ausgeführt.
Produktverteilung und - eigenschaften waren bei allen Versuchen derart geringen Schwankungen unterworfen, daß sie gemeinsam am Schluß behandelt werden können.

Durchsatz bzw. Verweilzeit.
Durchsatz und Raumzeitausbeute wären proportional, wenn die Ausbeute konstant gehalten werden könnte. Folgende Verhältnisse wurden beobachtet:

Tabelle 3a ( siehe auch Diagr. 2)

t = 21°

$C_5 : C_3 = 5 : 1$ Vorlaufmenge (30 %) 40 ccm/h ( 72,5 $H_2SO_4$ )

| Säure-Ausg. ccm/h | Gleichgew. Säure % Gew.-% | Säure-verbr. kg/Säure /kg Alk. | Durchsatz ccm KW/h | Verweil-zeit Min. | Ausbeute g/100g $C_3H_6$ | theor. % | $C_3H_6$ i.d. $H_2SO_4$ | RZA kg A/ l Rr/h |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 41 | 1,78 92,5 | 1,23 | 400 | 33,7 | 231 | 85 | 10 | 0,13 |
| 46 | 1,75 91,7 | 0,99 | 600 | 22,5 | 192 | 71 | 16 | 0,16 |
| 50 u. mehr | - | - | 900 | 16,9 | - | - | sehr hoch | - |

t = 26° Tabelle 3 b

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 42 | 1,79 | 94,2 | 1,17 | 400 | 33,7 | 233 | 89,5 | 12 | 0,13 |
| 45 | 1,76 | 91,2 | 0,93 | 600 | 22,5 | 202 | 74,5 | 15 | 0,18 |
| 49 | 1,74 | 90,2 | 0,85 | 700 | 19,6 | 191 | 73 | 15 | 0,19 |
| 50 | 1,74 | 91 | 0,80 | 900 | 16,9 | 179 | 66 | 20 | 0,20 |
| - | - | - | | 1000 | 13,5 | - | - | sehr hoch | - |

Für t = 21° darf die Verweilzeit nicht unter 22,5 Min. gesenkt werden, da sonst die Konzentration der Säure unter die für die Alkylierung nötige Stärke sinkt ( 89 Gew.-%), während bei 26° noch 16,9 Minuten genügen. Obwohl die Säure bei gesteigertem Durchsatz mit einem höheren C$_3$-Gehalt abgezogen wird, sinkt der Säureverbrauch je kg Alkylat. Das durch Erhöhung des Durchsatzes bewirkte Ansteigen der Raumzeitausbeuten wird durch das Fallen der Ausbeuten an Gesamtalkylat geschmälert.

Das Ansteigen der Belastung bedeutet eine Verringerung der Verweilzeit, spätere Versuche erweisen noch klarer, daß dies bezügl. der Ausbeute ein Nachteil ist. Andererseits wird die Frischsäuremenge je Volumen Einheit KW herabgesetzt, was für Ausbeute und Säureverbrauch einen Vorteil bedeutet.

Tabelle 4.

| Durchsatz kg/h | Belastg. l/l Kr/h, norm. | Verweilzeit, norm. | Einsatzsäure (100ccm/g) Eingang H₂SO₄ | gC₃/h bei C₅ : C₃ = 10 : 1 | 5 : 1 | 3 : 1 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 400 | 0,89 | 33,7 | 1 : 10 | 13,6 | 25,4 | 35,3 |
| 600 | 1,33 | 22,5 | 1 : 15 | 20,4 | 38 | 53 |
| 800 | 1,78 | 16,9 | 1 : 20 | 27,1 | 50,7 | 70,5 |
| 1000 | 2,22 | 13,5 | 1 : 25 | 33,9 | 63,4 | 88,3 |
| 1200 | 2,66 | 11,3 | 1 : 30 | 40,8 | 75 | 104 |

Das Verhältnis i-Butan : Propylen.

Es ist bekannt, daß eine Erhöhung des Paraffin : Olefin - Verhältnisses die Ausbeuten der Alkylierungsreaktion steigert, sowie auch die Produktverteilung beeinflußt.

Es wurden Gemische im Verhältnis $C_5 : C_3$ = 10 : 1, 5 : 1 und 3 : 1 angewandt (siehe auch Diagramm 3 und 4).

a) $C_5 : C_3$ = 10 : 1.

Tabelle 5.

t = 26°, Einsatzsäure 40 ccm ( 96%ig)/h ( = 72 g $H_2SO_4$).

| Säurenmenge ccm/h | Gleichgew. Säure d | Gew.% | Je Liter Durchs. kg Alkylat | Verweilzeit Kr/h | Minuten | Ausbeute /100g $C_3$ | % theor. | % des $C_3$ i.d. $H_2SO_4$ | RAZ kg A/ l Kr/h |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 43 | 1,792 | 95 | 1,24 | 600 | 22,5 | 264 | 104 | 1 | 0,13 |
| 44 | 1,798 | 94,5 | 1,03 | 800 | 16,9 | 256 | 94 | | 0,15 |
| 44 | 1,773 | 92,6 | 0,92 | 1000 | 13,5 | 256 | 94 | | 0,20 |
| 44 | 1,770 | 92,3 | 0,79 | 1200 | 11,3 | 224 | 92 | 1 | 0,20 |
| - | - | - | - | 1400 | 9,7 | - | - | sehr hoch | - |

Trotz übertheoretischer Ausbeuten geht ein Teil des Propylens (bestimmt aus den Gewichtsdifferenzen zwischen Eingangs- und Ausgangssäure-) in die Säure. 1 Mol alkyliertes Propylen muß also etwa 1,1 Mol i-Pentan verbraucht worden sein.

b) $C_5 : C_3$ = 5 : 1.

Für diese Reihe ( t = 26°) wurden die Werte schon im Abschnitt " Einsatz" angegeben ( Tabelle 3b). Die Ausbeuten liegen tiefer als für das 10 : 1-Gemisch, der Säureverbrauch liegt nur wenig höher.

3.) $C_5 : C_3 = 3 : 1$.

Tabelle 6.

| t = 26°, Frischsäure 40 ccm ( 98%ig)/h ( = 72 g $H_2SO_4$) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Säure-ausg. ccm/h | Gleichgew. Säure d | Gew%. | kg Säure /kg Alk. | Durchs. ccm KW/h. | Verweilzeit Min. | Ausbeute /100g $C_3$ | theor.i. | % de $C_3H_6$ d $H_2SO_4$ | RZA kg A/ 1 Br/h. |
| 45 | 1,750 | 89 | 1,11 | 400 | 33,7 | 165 | 61 | 1 | 0,14 |
| (50) | 1,710 | 87 | 0,96 | 500 | 28,2 | 155 | 57 | | 0,17 |
| - | - | - | - | 600 | 22,5 | - | - | se h | - |

Die Olefinverluste sind weiter angestiegen, die Ausbeuten stark gesunken. Aus diesen Reihen ergibt sich erwartungsgemäß, daß die beste Materialausnützung bei dem größten i - Paraffin - Überschuß erreicht wird. Auch der Säureverbrauch liegt hierbei am niedrigsten. In der Produktverteilung zeigen sich keine merklichen Unterschiede.

Säureverbrauch und - stärke.

Aus den hierüber in den vorausgehenden Abschnitten gemachten Angaben geht hervor, daß ein niedriger Säureverbrauch ( 0,8 kg/kg Alk.) nur unter Anwendung der größtmöglichen Belastung zu erwarten ist.
Daß bei Beibehaltung des K.W.- Säureverhältnisses und der Verweilzeit ein geringerer Säureverbrauch nicht erreichbar ist, kann außer durch Belastungssteigerung auch durch Senkung der Frischsäuremenge bewiesen werden. In beiden Fällen wird die Säure unter starker Volumenvermehrung rasch inaktiv. Dies wurde an Versuchen mit $C_5 : C_3 = 10 : 1$ bei 26° und 1200 ccm/h Durchsatz durch Zusatz von 40 ccm/h bzw. 30ccm/h Frischsäure durchgeführt. Bei nur 30 ccm/h kann die Säure nicht arbeitsfähig erhalten werden.
Setzt man indessen unter Beibehaltung des Verhältnisses Frischsäure : maximaler Durchsatz beide Größen proportional herunter, so erhöht man hierdurch lediglich die Verweilzeit (Das war bei den bisherigen Versuchen nicht der Fall, hier wurde obiges Verhältnis und Verweilzeit stets gleichzeitig geändert).
Man erhält so folgende Vergleichszahlen:

Tabelle 7.

| t = 26°, $C_5 : C_3$ = 10 : 1. | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Frisch-säure ccm/h | Durchsatz ccm/h | Frisch-säure /KW. | Ausgangs-säure d | Gew.% | kg Säure /kg Alk. | Ver-weil-zeit Min. | Aus-beute /100 | RAZ |
| 1) | 20 | 600 | 1:30 | 1,728 | 89,5 | 0,71 | 22,5 | 251 | 0,11 |
| 1a) | 40 | 1200 | 1:30 | f.450 ccm Reakt. vol. nicht möglich | | | 22,5 | | - |
| 2) | 40 | 1200 | 1:30 | 1,77 | 92,3 | 0,79 | 11,2 | 224 | 0,20 |
| 3) | 40 | 600 | 1:15 | 1,795 | 95 | 1,26 | 22,5 | 284 | 0,13 |

Der Säureverbrauch von 0,71 kg $H_2SO_4$/kg Alkylat ist der niedrigste von allen Versuchen. ( Siehe auch Diagramm 5).

Durch Vergleich von 1) und 2) (Tabelle 7) ergibt sich, daß die Verlängerung der Verweilzeit auf das Doppelte unter voller Ausnutzung der Säure, also bei maximalem Durchsatz (= lt. eingangs gegebener Definition der größte K.W.-Durchsatz, bei dem die Säure eben noch dauernd arbeitsfähig erhalten werden kann) eine deutliche Verbesserung der Ausbeute (224-251) und des Säureverbrauches (0,71 - 0,79) bringt. Da für ein gegebenes Reaktionsvolumen Durchsatz und Verweilzeit umgekehrt proportional sind (siehe Tabelle 4), kann die eine Größe auch nicht unter Konstanthaltung der anderen geändert werden (Zeile 1a, Tabelle 7). Will man daher die Verweilzeit verdoppeln und das Verhältnis der zugeführten Stoffe/h (Frischsäure bzw. Eingangs - KW.) beibehalten, so kann dies nur durch proportionale Senkung der letzteren auf die Hälfte geschehen. Hierbei muß also eine Verringerung der Raumzeitausbeute auf etwa die Hälfte in Kauf genommen werden. Der oben ausgesprochene Satz über die Beeinflussung des Säureverbrauches muß also dahin ergänzt werden, daß ein möglichst kleines Verhältnis Frischsäure/Eingangskohlenwasserstoff ( 1:30 und kleiner) mit maximalen Belastungen, aber Verweilzeiten über 20 Minuten bei hohem i-Paraffinüberschuß ($C_5 : C_3$ = 10:1 und größer) die besten Werte ergeben.

Die Arbeiten wurden nach dieser Richtung nicht fortgesetzt, da auch hierbei offenbar keine besseren Produkte erhalten wurden; ferner hätte die Anwendung praktisch gut zu handhabender K.W.- Mengen einen wesentlich größeren Reaktionsraum und damit die Erstellung einer z.T. neuen Apparatur erfordert, wozu nur geringer Anreiz bestand.

Die Anwendung noch größerer Paraffinüberschüsse ( über 10 : 1 hinaus) lie-

fert das Alyklat in großer Verdünnung, sodaß dieser Weg der Prozeßverbesserung kein großes Interesse verdient ( Destillationskosten).

Wird die Säure mit mehr KW.- Gemisch zur Reaktion gebracht, als sie bei der angewandten Verweilzeit verarbeiten kann, so sinkt ihre Konzentration allmählich, je nach $C_5 : C_3$ - Verhältnis, auf 87 - 92 Gew.%, um dann steil abzufallen. Eine diskontinuierliche Versuchsreihe, in der $C_3H_6$ unter Rührung in ein Gemisch von $iC_5H_{12}$ und konz. $H_2SO_4$ mit steigenden Versuchszeiten eingeleitet wurde, ergab die gleiche $H_2SO_4$ - Konzentration als Wirksamkeitsgrenze.

Beim Einleiten von $C_3H_6$ in konz. $H_2SO_4$ (ohne Pentan) fällt die Säurekonzentration gleichmäßig. Es bilden sich auch hier zunächst gesättigte, später immer stärker ungesättigte KW.des Benzinsiedebereiches ( angewandt 9,0 g $H_2SO_4$, 98 Gew.%), 25 l $C_3H_6$/h; t= 27°.

Tabelle 8.

| Nach Std. | Eingel. g $C_3H_6$ | K.W.- Anfall g | d | J.Z. | $C_3H_6$ g Abgas | $C_3H_6$ g v.d. Säure | Säure d | Säure Titer |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 44 | 16 | 0,682 | 0,65 | 0 | 28 | 1,782 | 96,5 |
| 2 | 87 | 32 | 781 | 1,64 | 7,5 | 47,5 | 756 | 93,5 |
| 3 | 132 | 54 | 730 | 2,25 | 28,5 | 49,5 | 720 | 90 |
| 4 | 175 | 70 | 745 | 2,95 | 36,5 | 68,5 | 700 | 86 |
| 5 | 220 | 89 | 730 | 4,20 | 46,5 | 84,5 | 653 | 82,5 |
| 6 | 260 | 98,5 | 750 | 44,8 | 59,5 | 102,0 | 590 | 78,8 |
| 7 | 318 | 97 | 781 | 7,15 | 93,5 | 127,5 | 510 | 72 |
| 8 | 366 | 91 | 743 | 7,15 | 123,5 | 151,5 | 454 | 62,5 |
| 9 | 407 | 93 | 750 | 7,20 | 180,5 | 163,5 | 435 | 63 |

Die abgeschiedenen K.W. enthalten praktisch keinen Monoester (S.Z. 0,2 mg NaOH/g; = 0,1 % $C_3H_7HSO_4$), dagegen merkliche Mengen Di-i-Propylsulfat ( 10 mg NaOH/g = 2,3 % $(C_3H_7)_2SO_4$). i-Propylalkohol als Verseifungsprodukt der Ester kann nur in Spuren ( 0,03%) zugegen sein. ( Acetylzahl 1,8 mg NaOH/g),-

Es muß angenommen werden,daß diese Reaktion($C_3H_6$+ $H_2SO_4$) die Alkylierung begleitet. ( Siehe Diagr.6).

Die angegebenen Konzentrationen der verbrauchten Säuren sagen nichts über ihren Wassergehalt aus, da die Verdünnung durch Ester und Kohlenwasserstoffe erfolgt. Die durch Oxydation entstehende Wassermenge ist unbekannt und wahrscheinlich sehr klein, da nur Spuren $SO_2$ wahrnehmbar sind. Um den für die Alkylierungsreaktion noch zulässigen Wassergehalt festzustellen, wurde eine Versuchsreihe unter Einsatz 100 bis 92 %iger $H_2SO_4$ durchgeführt.

Tabelle 9.

t = 26°; $C_5 : C_3 = 5 : 1$ — Durchsatz 600 ccm/h ( = 22,5 Min.Verweilzeit). Frischsäure/h = 40 ccm ( 100 - 92%ig).

| Konzentration der Frischsäure. | Ausg. ccm/h | Ausgangssäure d | Tit. | kg Säure (100%)/ kg.Alkyl. | Ausbeute /100 $gC_3$ | theor. | % des $C_3H_6$ i.d.$H_2SO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 45 | 1,75 | 89,5 | 0.91 | 208 | 76,5 | 20 |
| 98 | 45 | 1,76 | 91,2 | 0,93 | 202 | 74,5 | 15 |
| 96 | 50 | 1,74 | 89 | 1,29 | 140 | 51 | 20-25 |
| 94 | - | - | - | - | - | - | sehr hoch |

Ausbeute und Säureverbrauch zeigen, daß bis 98% die Reaktionsfähigkeit gut ist, unterhalb 96% hört die Alkylierungs - Reaktion auf.

3.) Alkylateigenschaften und Zusammensetzung.

Die Produktverteilung erwies sich durch die Variationen innerhalb der untersuchten Versuchsbedingungen als praktisch unbeeinflußt.

Eine typische Siedekurve ( 2 m Raschig-Kolonne) zeigt das Schaubild 7, das auch die Jodzahlen und Dichten der Fraktionen enthält. Das Gesamtalkylat ( 38°) ist folgendermaßen gekennzeichnet:

d = 0,700 - 0,710,

J.Z. (Hanus) 0,2-1,

Dampfdruck/40° 0,2 kg/ $cm^2$,

Siedeanalyse A S T M :

| | |
|---|---|
| Beginn | 84 °C, |
| 10% | 96 ", |
| 20% | 104 ", |
| 30% | 108 ", |
| 40% | 117 ", |
| 50% | 122 ", |
| 60% | 127 ", |
| 70% | 137 ", |
| 80% | 156 ", |
| 90% | 194 ", |
| Ende | 221°C, |

Oktanfraktion ( 98 - 120° Kolonnenendestill.) 45 ± 2 %

Oktanzahlen: 38 - 200° 70 - 71 Motor Meth.
68,5 Res.Meth.

Oktanfraktion 98 - 120° 68 Motor Meth.,

Die Feinfraktionierung (Diagr.8) in einer 80 - Bödenkolonne ergab folgende konstant siedende Fraktionen, die als die angeführten Kw. anzusprechen sind.

| | Kp/760 mm | KW. | % Anteil |
|---|---|---|---|
| $C_6$ | 59 - 62 | { 2,3 Dimethylbuten<br>2 - Methylpentan } | |
| $C_7$ | 79 - 80<br>89 | 2,3 Dimethylpentan<br>2,4 Dimethylpentan | |
| $C_8$ | 108,7<br>115 | 2,4 Dimethylhexan<br>2,3 Dimethylhexan | 3<br>,5 |
| $C_9$ und $C_{10}$ | { 124<br>126<br>134<br>138<br>147 | | ,5 |

Ergebnis und Zusammenfassung.

Der Verlauf der Reaktion i - Pentan + Propylen in Gegenwart konz. Schwefelsäure wurde in kontinuierlichen Versuchen bis zur Erreichung des Gleichgewichtes aller Reaktionsteilnehmer innerhalb der Grenzen folgender Bedingungen untersucht:

Temperatur: 20 - 40°C. Als günstigster Bereich wurde 26 - 30° ermittelt

Verweilzeit: 11 - 33 Minuten. Bei weniger als 20 Minuten Verweilzeit sinkt die Ausbeute stark ab.

Verhältnis i -Pentan:Propylen: Angewandt wurde 10:1, 5:1, 3:1.- Je größer der i-Pentanüberschuß, desto höher die Ausbeuten aus dem Olefin. Bei dem Verhältnis 10:1 wurden übertheoretische Ausbeuten erhalten; 1 Propylen reagierte mit etwa 1,1 Mol i-Pentan.

Säureverbrauch und - stärke: 100 - 94 %ige Schwefelsäure.

Bei Anwendung von weniger als 98%iger Säure geht die Reaktion schlecht, bei 94%iger Säure überhaupt nicht mehr.
Es wurde im allgemeinen 98%ige Frischsäure angewandt. Die geringste noch arbeitsfähige Säurekonzentration im Reaktionsraum ist 89 Gew.%. Sie muß durch Frischsäurezusatz aufrecht erhalten werden, deren Menge im Verhältnis zum gleichzeitig erzeugten Alkylat den Säureverbrauch darstellt.
Der geringste Säureverbrauch wird erzielt durch Anwendung eines möglichst kleinen Verhältnisses Frischsäuremenge/h : Eingangskohlenwasserst/h.
Die relative Frischsäuremenge kann bei Erhöhung der Verweilzeit erniedrigt werden. Die Raumzeitausbeute sinkt.
Der geringste erzielte Säureverbrauch betrug 0,71 kg $H_2SO_4$/ kg Alkylat bei einem Verhältnis Frischsäure : KW = 1 : 30, eine Verweilzeit von 22,5 Minuten und i-$C_5H_{10}$ : $C_3H_6$ = 10 : 1.
Die hierbei erzielte Ausbeute betrug 251 g/ 100 g $C_3H_6$, d.i. 92% theor., die RZA 0,11 kg Alk./ l Reaktionsraum/h.

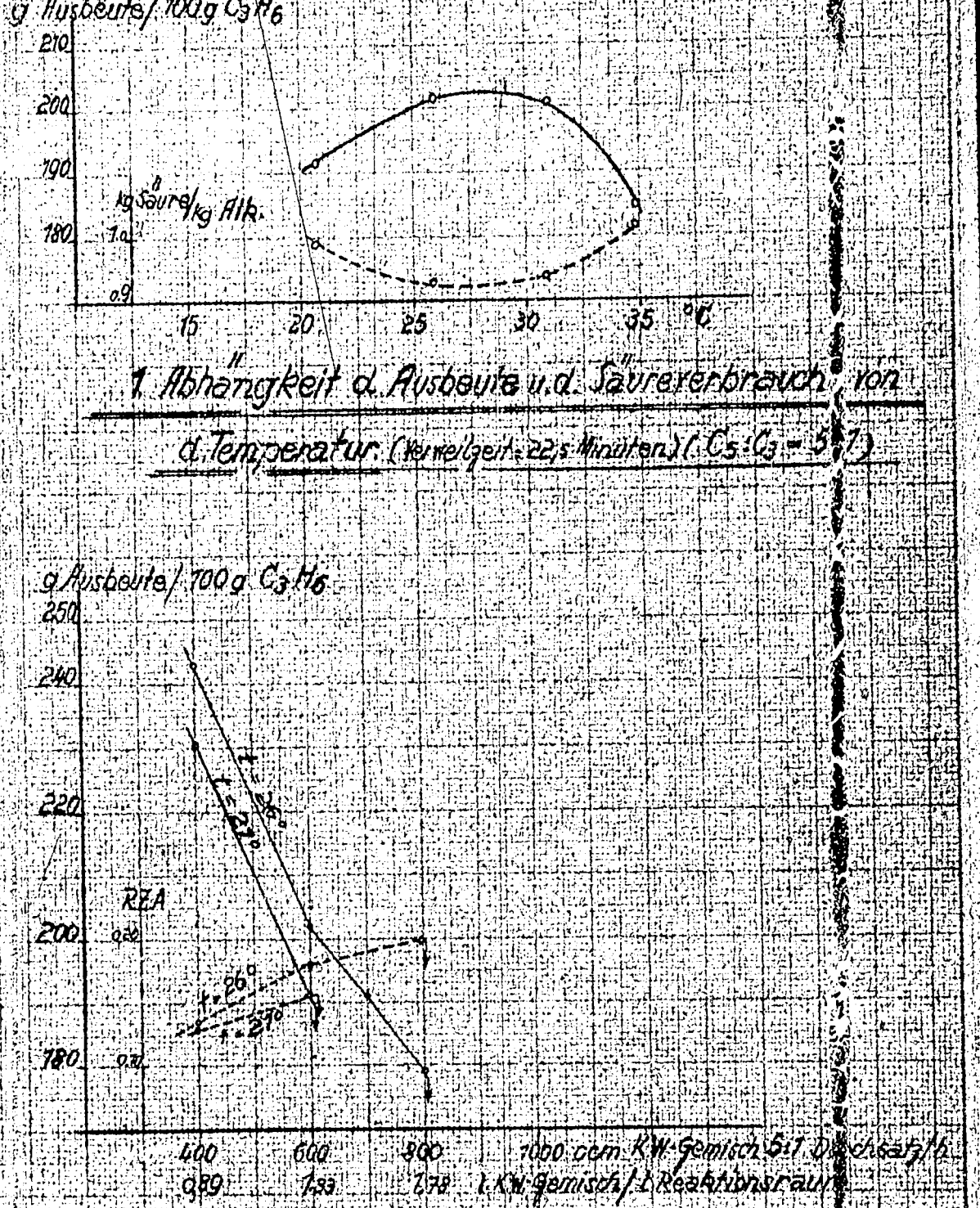
Die Möglichkeit noch längerer Verweilzeiten wurde in Anbetracht der hierfür nötigen großen Reaktionsräume nicht näher bearbeitet.

Die anfallenden Produkte sind praktisch völlig gesättigt und sieden zwischen 38 und 220° ( 96%- 200°). Etwa 45% davon bestehen aus 2,4 $DiCH_3$ - Hexan (Kp. 108,7), dessen schlechter Klopfwert ( 70) die Ursache für die unbefriedigenden O.Z. des Gesamtalkylats ist (70-71 MM). Im Vergleich mit den Alkylierungsreaktionen anderer Kohlenwasserstoffe ist die Ausnützung des Olefins und der Säure, sowie vor allem die Oktanzahl des Alkylats völlig unbefriedigend.

Nach den bisherigen Ergebnissen besteht keine Aussicht, den Reaktionsverlauf und die Produkteigenschaften wesentlich zu beeinflussen. Die Bearbeitung dieser Reaktion wird daher nicht fortgesetzt.

Die Arbeit wurde im Laboratorium Me 907 (Hydrierung) in der Zeit März bis Juni 1940 ausgeführt.

ø an: Ammoniaklabor Oppau
Hochdruckvers.Lu
Dr.Herold
Dr.Kolb
Dr.Pohl
D.I.Karl
Stat.Büro Me 870
Hauptbibliothek (3x)
Reserve ( 2x)
Akten Z.B.

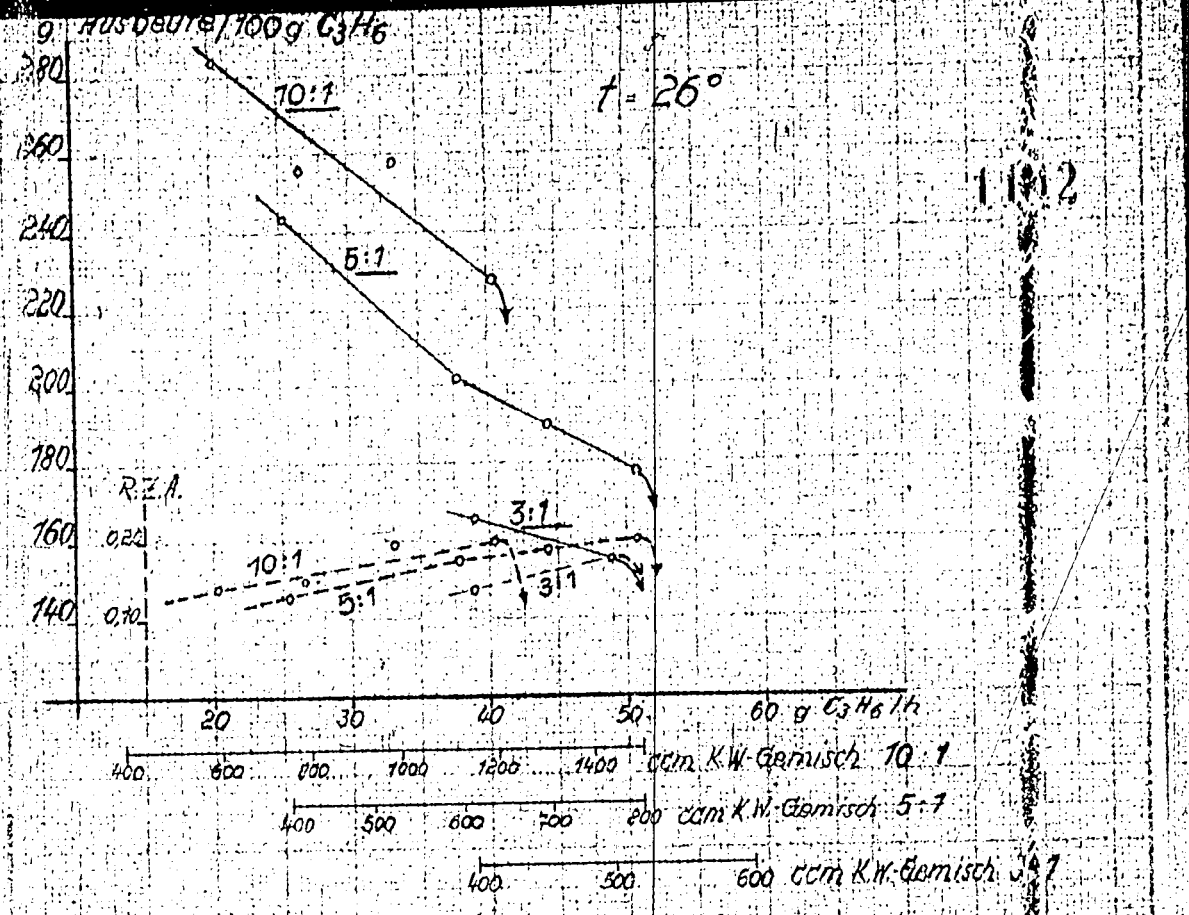



1. Abhängkeit d. Ausbeute u. d. Säureverbrauch von d. Temperatur. (Kontaktzeit: 22,5 Minuten) (C5 : C3 = 5 : 1)

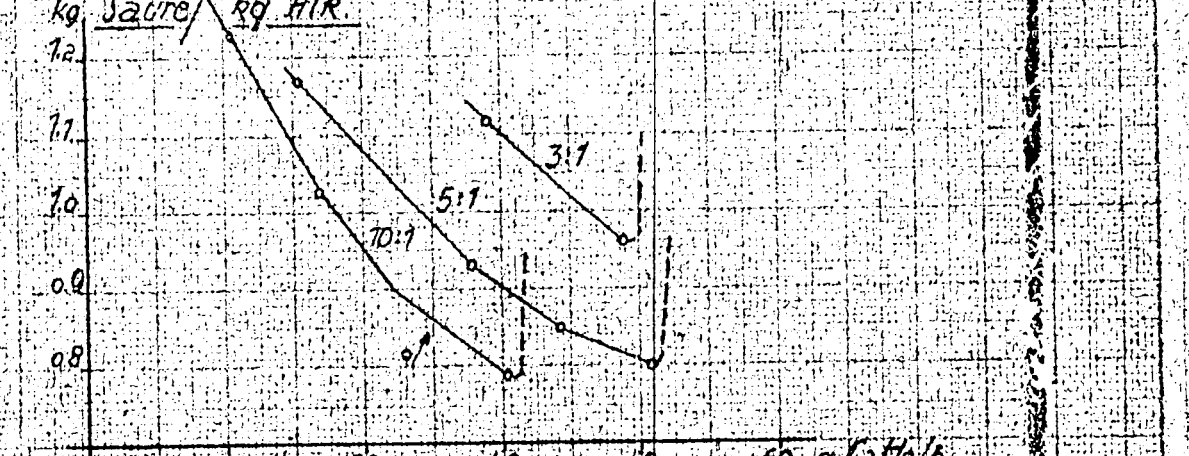



2. Abhängigkeit d. Ausbeute u. Raumzeitausbeute von der Belastung für 27° u. 26° C

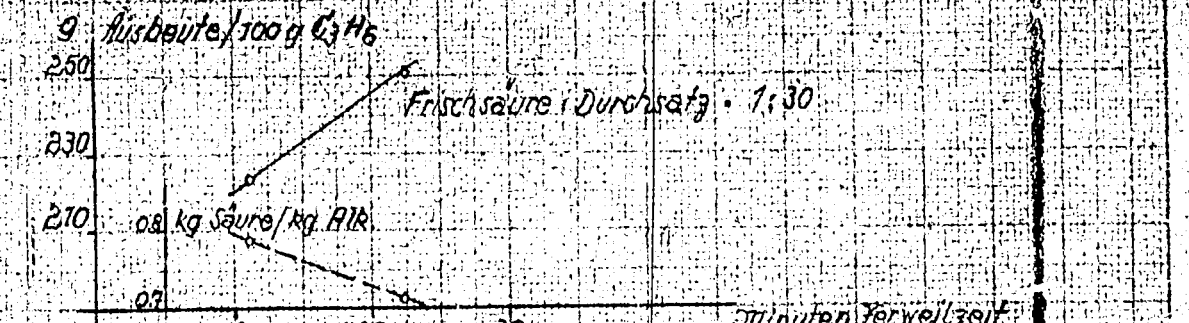
| | | |
|---|---|---|
| Ammoniakwerk Merseburg | | 33.36 |
| | | Hy.a 12.40 4 |



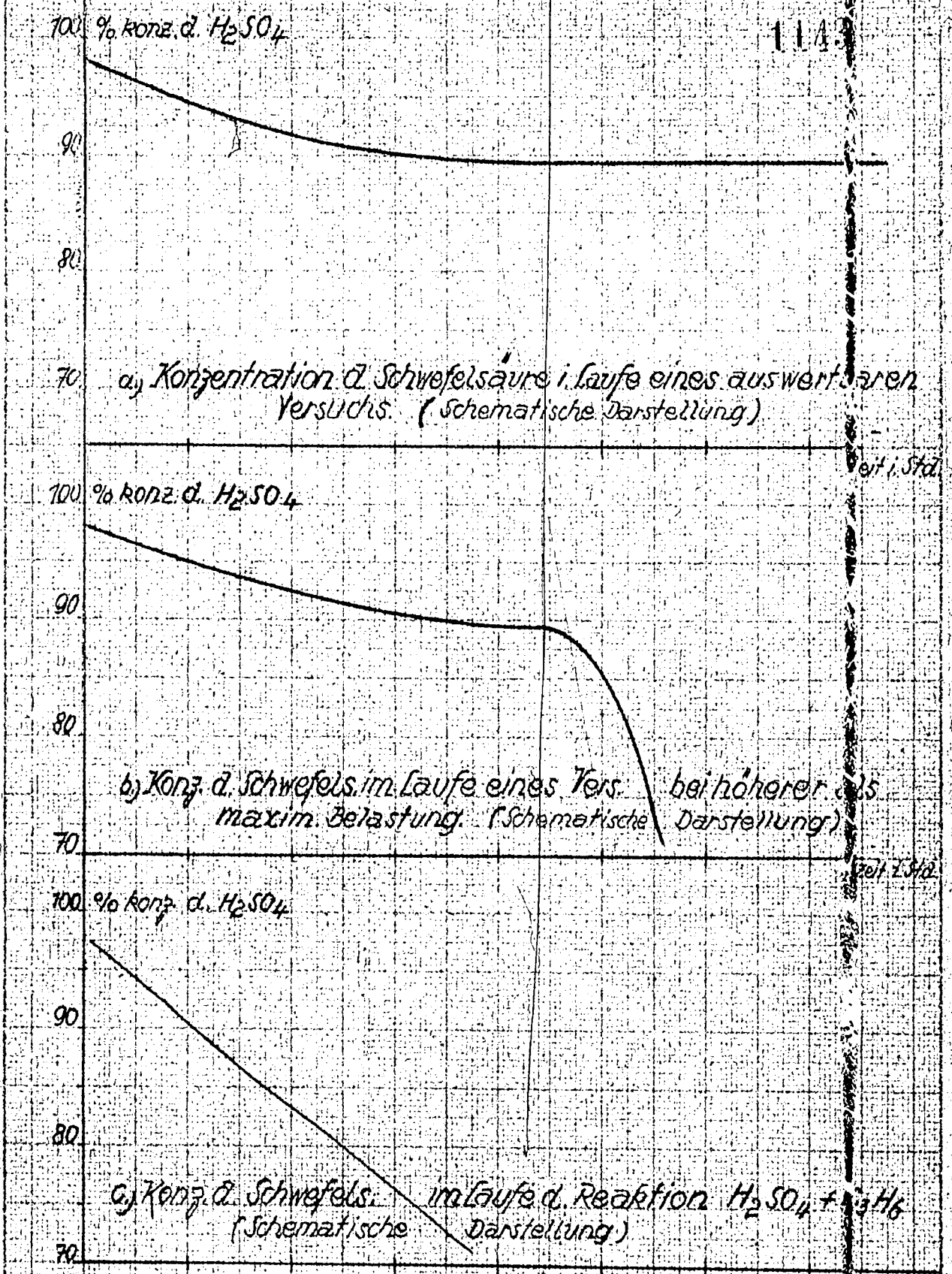

3. Abhängigkeit d. Ausbeute u. Raumzeitausbeute von Belastung und $C_5 : C_3$-Verhältnis




4. Abhängigkeit d. Säureverbrauchs v. Belastung u. $C_5 : C_3$-Verhältnis.




5. Einfluss d. Verweilzeit auf Ausbeute u. Säureverbrauch bei konstantem Verhältnis Frischsäure : Durchsatz und max. Durchsätzen




a) Konzentration d. Schwefelsäure i. Laufe eines auswertbaren Versuchs. (Schematische Darstellung.)

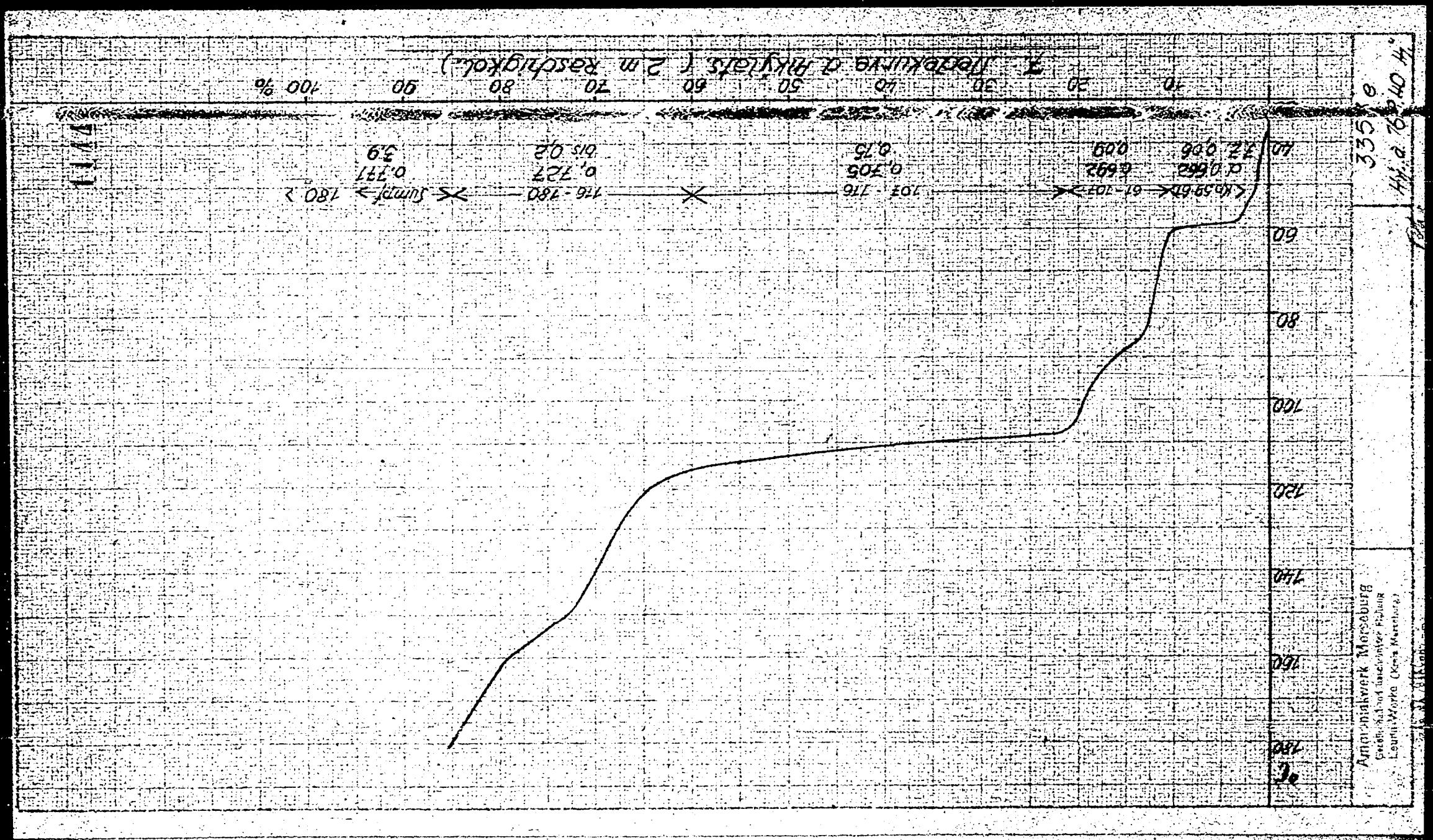



b) Konz. d. Schwefels. im Laufe eines Vers. bei höherer als maxim. Belastung. (Schematische Darstellung.)




c) Konz. d. Schwefels. im Laufe d. Reaktion $H_2SO_4 + \frac{1}{3}H_6$ (Schematische Darstellung.)

## 6. Das Abklingen d. Säure im Laufe des Versuchs.


335° 8
Hyd. a 70 Oth. 4h
Amerikawerk Mosebur
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Lourdi-Werke (Krs. Moers)
Z. Löslichkeitskurve d. Alkylats (2 m Natronlauge)
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 %
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
400
420
440
460
480
500
520
540
560
580
600
620
640
660
680
700
720
740
760
780
800
820
840

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna Werke (Kreis Merseburg)

# 8 Feinfraktionierung d. Alkylats

°Celsius

200
180
160
140
120
100
80
60
40
30

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 %

Alkylat a 333,3a

THE FOLLOWING DOCUMENTS ARE CONNECTED WITH HIGH PRESSURE DEHYDROGENATION AT I. G. FARBENINDUSTRIE A.G. LUDWIGSHAFEN

The following documents

are connected with

high pressure dehydrogenation

at I. G. Farbenindustrie A.-G.

Ludwigshafen

Hochdruckversuche
Lu 1.

18. August 1944. Pf/Le.

## Kraftfuttermittel und Futtermittelkonserven aus Kohlenwasserstoffoxydationsprodukten.

(Anmeldungsentwurf).

In der Anmeldung O.Z. ist angegeben, wie man durch weitgehende Oxydation von Kohlenwasserstoffen bis zur bevorzugten Bildung von Oxykarbonsäuren bzw. deren Estern zu einem einfach herzustellenden synthetischen Produkt gelangt, das überraschenderweise trotz völlig andersartiger Zusammensetzung wie natürliche Fette in Verbindung mit anderen pflanzlichen Futtermitteln zur Ernährung unserer Nutztiere herangezogen werden kann.

Wie nun weiter gefunden wurde, können solche Oxydationsprodukte zufolge spezieller Eigenschaften auch zur Herstellung nährwertreicherer lagerbeständiger Kraftfuttermittel und Futtermittelkonserven ausgenützt werden, wodurch deren Bedeutung stark erweitert wird.

Die neue Erkenntnis in der Anwendung der an sich bekannten Produkte besteht darin, dass

1.) infolge der konservierenden Eigenschaft der Oxydationsprodukte wasserreiche Grünfuttermittel durch Einsäuern (Silage) in haltbare Sauerfutter mit höherem Nährwert umgewandelt werden können.

2.) durch Erhitzen bzw. wasserentziehendes Trocknen von Naturfuttermitteln besonders von ballastreichem Rauhfutter mit dem Oxydationsprodukt gleichzeitiger Aufschluss der schwerlöslichen Rohfaser und haltbare Trocken-Kraft-Futtermittel mit höherem Nährstoffgehalt erhalten werden.

Es wurde nämlich gefunden, dass das Produkt z.T. wohl infolge der Säurenatur gute konservierende Eigenschaften für wasserreiche Grünfuttermassen besitzt und gegenüber den üblichen sauren Silagezusätzen den grossen Vorteil besitzt, dass es nicht nur die Grünmasse konserviert, sondern vor allem deren Nährwert verbessert. Es wurden Versuche mit gehäckseltem Futterroggen, Futtergräsern und vor allem mit schwer konservierbaren saftreichen Schnitzeln von Futter- und Runkelrüben durchgeführt, die alle einwandfrei die gute konservierende Wirkung bestätigten. Voraussetzung ist auch hierbei eine sehr gute Feinverteilung des Produktes, was wieder am besten durch Emulgierung in Wasser oder in dementsprechenden Saft der Futterpflanzen selbst geschieht. Diese Anwendung des Produktes soll am folgenden Beispiel gezeigt werden:

Beispiel 1.

Runkelrüben werden feingeschnitzelt, der dabei durch leichtes Pressen anfallende Saft (etwa 15-25 % des Rübengewichtes) auf etwa 40-50° erwärmt und darin ein mit wenig Trinatriumphosphat und Hexamethylentetramin oder Ammoniak teilverseiftes Oxydationsprodukt aus Erdölgatsch $d_{70}$ = 0,880 einemulgiert, so dass auf das Gesamt-Rübengewicht 2 % Oxydationsprodukt entfallen; die Emulsion wurde nun unter die Schnitzel gemengt, und die ganze Masse in einen Steingutopf eingepresst und mit Cellophanpapier verschlossen. Nach 4½ Monaten war keinerlei Gärung oder Schimmelbildung festzustellen, das gut riechende Sauerfutter wurde von Kühen willig gefressen.

Weitere Vergleichsversuche wurden durchgeführt mit Produkten abgewandelter Zusammensetzung sowie Zusätzen von 0,2 % Ameisensäure und Milchsäurebakterien, die einwandfrei die sehr gute konservierende Wirkung aufweisen. Besonders aufschlussreich waren folgende Versuchsreihen, die in offenen Gläsern mit Schnitzeln verschiedener Zusammensetzung angesetzt wurden, um schneller zu einer Resultat zu gelangen.

Offene Liter Gläser.

| Zusammensetzung | Befund nach 2 Monaten | Befund nach 3 Monaten | Befund nach 4 ½ Monaten |
|---|---|---|---|
| Runkelrübenschnitzel allein | zersetzt, fauliger Geruch | vollkommen zersetzt, Geruch nach zersetztem Käse | - |
| dito + Zusatz von Milchsäure | viel Schimmelpilze, Zersetzung bis zum Boden | vollkommene Zersetzung | - |
| dito + Zusatz von 0,2 % Ameisensäure | Schimmel u. fauliger Geruch, ⅓ von oben her zersetzt | bis auf ⅕ zersetzt, fauliger Geruch | ganz zersetzt |
| dito + 2% Oxydationsprodukt, mit Trinatriumphosphat +Soda teilverseift. | Auf der Oberfläche 3 etwa Pfenniggroße Schimmelkulturen, sonst gut, Geruch einwandfrei | Schimmelpilze auf ganzer Oberfläche verteilt, etwa 1 cm tief verfärbt, darunter gut | Zersetzung auf etwa 4½ cm von oben fortgeschritten, darunter Farbe darunter noch gut, auch Geruch noch nicht faulig |
| dito + 2% Oxydationsprodukt, mit $NH_3$ teilverseift, enthält 15% Kondensationsprodukt aus Harnstoff-Formaldehyd-Oxygatsch | keine Schimmelbildung, keine Zersetzung. | geringe Schimmelbildung auf Oberfläche, Geruch und Farbe einwandfrei | etwa 1½ cm tiefe Schimmelbildung, darunter noch gut |

Die Versuche standen bei Temperaturen zwischen 0 und 10° und zeigten einwandfrei die sehr gute konservierende Wirkung des Oxydationsproduktes auf Grünfuttermassen. Wenn auch beim Vergleich mit der Ameisensäure eine etwa 10 mal so grosse Menge des erfindungsgemässen Produkts zur Anwendung kommt, so muss doch darauf verwiesen werden, dass die Ameisensäure eine mehr als 10 mal so grosse Säurezahl besitzt und dass das Produkt den Wert des Sauerfutters beträchtlich erhöht, während höhere Zusätze an Ameisensäure sowohl aus preislichen Gründen wie wegen starker Säurewirkung auf den Tierorganismus sich von selbst verbieten.

Hochwertige Trockenfuttermittel können ebenfalls aus nährstoffarmem Grün- oder Rauhfuttermittel hergestellt werden; indem man entweder in die Grünmasse die entsprechende Menge emulgierten Oxydationsproduktes einmischt und das Produkt dann trocknet bei erhöhter Temperatur bzw. die vorher getrocknete Grünmasse wie Heu oder auch Stroh mit dem Produkt vermengt, auf Temperaturen von 50 - 120° erhitzt und dann vermahlt. Folgende Beispiele zeigen dies.

Beispiel 2.

Futterrüben werden wie nach Beispiel 1 mit 2% eines mit Alkaliphosphat + Ammoniak teilneutralisierten und in dem Rübensaft einemulgierten Oxydationsproduktes vermengt und dann bei 60-80° getrocknet. Das fertige hellbraune Produkt enthält ca. 12% des Oxydationsproduktes und wird von den Tieren willig gefressen und verdaut. In ähnlicher Weise lassen sich Kartoffeln zu einem sehr hellfarbigen, gut riechenden Dauerfutter verarbeiten.

Beispiel 3.

Stroh oder Heu oder Maishülsen sowie anderes zellstoffreiches pflanzliches Gut wird feingehäckselt und zusammen mit 15% eines Oxydationsproduktes von Paraffin bei 80 - 110° erhitzt, bis das Produkt hell gebräunt ist, versprödet, und einen angenehmen Geruch besitzt. Das angeröstete Häcksel ist durch die Behandlung mit dem fettsäurehaltigen Produkt mürbe und aufgeschlossen worden, besitzt einen angenehmen Geruch und lässt sich leicht zu einem wolligen Produkt vermahlen. Von den Tieren wird es mit Vorliebe auch in grösserer Menge gefressen und ausgenützt.

Das aufgeschlossene Trockengut kann auch nachträglich teilweise neutralisiert werden, wozu vor allem stickstoffhaltige alkalisch wirkende Verbindungen von Vorteil sind. Es wurde nämlich gefunden, dass man ohne Beeinträchtigung der sonstigen Eigenschaften unter Erhöhung des Nährwertes den Oxydationsprodukten stickstoffhaltige Substanzen zugefügt werden können, insbesondere Ammoniak, Amine, Aminosäuren, Aminobenzoesäure, Harnstoff sowie Kondensationsprodukte solcher Stoffe mit Formaldehyd und auch mit den Oxydationsprodukten selber, wie sie z.B. in der Anmeldung OZ. 12972 beschrieben sind. Man kann die N-haltigen Produkte zum fertigen Futtermittelgemisch geben oder zum Oxydationsprodukt, indem man dasselbe z.B. zwecks Herstellung wässriger Emulsion mit solchen stickstoffhaltigen Substanzen teilweise neutralisiert bzw. teilverseift und dieses stickstoffhaltige emulgierte Oxydationsprodukt als Silagezusatzmittel verwendet; es wurde nämlich gefunden, dass diese N-haltigen Oxydationsprodukte ebenfalls sehr gute konservierende Eigenschaften besitzen, wie aus der Tabelle auf S.2 hervorgeht. Da dieselben in dem tierischen Or -

ganismus wie Eiweis und Fett ausgenutzt werden, hat das neue Silagemittel vor den anderen bekannten Substanzen den grossen Vorteil nicht nur konservierend, sondern auch ernährend zu wirken. Die Herstellung einer N-haltigen Silage-Emulsion ist in Beispiel 1 beschrieben.

Noch bequemer in der Anwendung als Silogezusatzmittel sind die in Beispiel 3 beschriebenen pulverigen Aufschlussprodukte von Cellulosereichem Pflanzenmaterial mit den Oxydationsprodukten. Dieselben sind nahezu völlig wasserfrei und saugen deshalb sehr viel von den Pflanzensäften der wasserreichen Grünfuttermittel auf, erhöhen also in dem Sauerfutter Nährwert und Trockengehalt. Die Anwendung ist denkbar einfach, das Pulver wird im Silo über die zerkleinerte Grünfuttermasse gestreut. Herstellung und Anwendung eines solchen neuartigen Sauerfutterzusatzes zeigt

Beispiel 4:

Klein gehäckseltes Haferstroh wird mit 18 % eines Paraffinoxydationsproduktes vom spez.Gewicht 0,895 unter fortwährendem Bewegen in einer dampfbeheizten Trommel erhitzt, wobei die Temperatur langsam von 80 bis etwa 105° steigt. Es entweichen mit dem Wasser vor allem die stark riechenden niederen Oxydationsprodukte; das Produkt färbt sich langsam braun, wobei der Geruch sich immer mehr verbessert; die Erhitzung wird unterbrochen, wenn das geröstete Erzeugnis etwas karamelartig riecht und zwischen den Fingern leicht zerreiblich ist. Das fertig geröstete Erzeugnis, dem man auch noch einige Prozente Amine, Aminosäuren, Harnstoff bzw. deren Kondensationsprodukte mit Formaldehyd zusetzen kann, wird in einer Kugelmühle zerkleinert und stellt nun ein angenehm riechendes bräunliches lockeres Pulver dar, das etwas wasserlöslich ist und etwa 20% Oxydationsprodukt enthält. Es kann als hochwertiges Kraftfutter direkt im Gemisch mit Naturfuttermitteln verfüttert werden. Beim Einsauern von gehäckseltem Grünfutter, z.B. Landsberger Gemenge oder geschnitzelten Futterrüben streut man je nach Schwierigkeit des Einsäuerns bzw. Wassergehalt des Grünfutters 4 - 12 % dieses Pulvers über das zu säuernde Gut, wo sich die konservierende Kraft des Pulvers rasch auswirkt. Es quillt unter dem Einfluss der Pflanzensäfte wieder, und saugt dieselben auf, sodass keine Sickerverluste entstehen; das eingesauerte Futter hat im Trockengehalt und Nährwert, besonders was Fett- und N-haltige Produkte anlangt, eine bedeutende Verbesserung erfahren.

Patentansprüche.

1) Kraftfutter und Sauerfutter aus pflanzlichem Gut, dadurch gekennzeichnet, dass Oxydationsprodukte von Kohlenwasserstoffen natürlichen Futterstoffen zugemischt werden, worauf diese Mischung einem Einsäuerungsprozess, einem wasserentziehenden Trocknungsprozess bei erhöhter Temperatur bzw. einer Art Röstung unterworfen wird.

2) Kraftfutter und Einsäuerungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung von pflanzlichem Gut vorzugsweise zellstoffreichem Rauhfutter-Trockengut und Oxydationsprodukten von Kohlenwasserstoffen einer unter Aufschluss vor sich gehenden Erhitzung unterworfen wird, worauf das Produkt gemahlen wird.

-5-

3) Einsäuerungsmittel nach 1, dadurch gekennzeichnet, dass Oxydationsprodukte von Kohlenwasserstoffen in emulgierter Form zur Anwendung gelangen.

4) Kraftfutter und Einsäuerungsmittel nach 1 - 3 mit Zusätzen von basisch wirkenden N-haltigen Substanzen.

gez. Pfirrmann

I. G. Ludwigshafen

An Büro Sparte I Ammon.-Lab. Op.
z.H.Herrn Dr.Kunze

Op.51

Eingang 4.1.45

1151

| Ihre Zeichen | Ihre Nachricht vom | Unsere Nachricht vom | Unser Hausruf | Unsere Zeichen | Ludwigshafen a. Rh. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Dr.GW./No. | 22.12.44. |

Betreff: Synthetische Fette.

In der Anlage senden wir Ihnen eine Notiz

"Über die Herstellung synthetischer Fette, ihre Eigenschaften und ihr Verhalten in physiologischer Beziehung, besonders im Hinblick auf die Ernährung von Diabetikern"

zur gefl. Kenntnisnahme.

Wagner

1 Anlage.

2203-3709-50M-453

9096009

**Über die Herstellung synthetischer Fette, ihre Eigenschaften und ihr Verhalten in physiologischer Beziehung, besonders im Hinblick auf die Ernährung von Diabetikern.**

Die zur Herstellung von synthetischen Fetten in Frage kommenden Paraffinfettsäuren enthalten neben den in natürlichen Fetten vorkommenden geradkettigen Fettsäuren mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen etwa in gleicher Menge Fettsäuren mit ungeraden Kohlenstoffatomzahlen. Ferner enthalten sie, soweit die als Ausgangsmaterial verwendeten Paraffine verzweigte Kohlenwasserstoffe enthalten, auch Fettsäuren mit verzweigten Kohlenstoffketten. Geht man von dem Tieftemperatur-Hydrierungs-Paraffin (TTH) aus, so sind ca 10% verzweigte Fettsäuren vorhanden. Bei synthetischem Paraffin z.B. dem normalen Paraffingatsch aus der Fischersynthese steigen diese Mengen bis 20%. Bei Verwendung der derzeitigen Mitteldruckparaffine liegt der Anteil der verzweigten Fettsäuren zwischen diesen beiden Grenzen. Bei bestimmten Bedingungen kann man aber - bis jetzt allerdings nur im Laboratoriumsmasstab- fast völlig geradkettiges Paraffin herstellen. Es wurden α-, β- und γ-verzweigte Fettsäuren nachgewiesen. Andrerseits fehlen die in allen natürlichen Fetten vorhandenen ungesättigten Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure vollständig, es sind aber ungesättigte Fettsäuren unbekannter Konstitution in Mengen von 2-5% vorhanden.

Für die Herstellung syntetischen Fetts hat man Fettsäuren von $C_6$ - ca $C_{25}$ zur Verfügung; bisher wurden im allgemeinen die zwischen $C_{10}$ und $C_{22}$ liegenden Fraktionen verwendet. Die niederen Fettsäuren $C_6$ - $C_{10}$ liefern ein flüssiges Glycerid, dessen Produktion als Speiseöl aber vorläufig nicht vorgesehen ist. Die Fettsäuren $C_{10}$ - $C_{22}$ enthalten ausser den eingangs genannten Substanzen noch weiter oxydierte Fettsäuren, also Oxysäuren bzw. Lactone, Ketosäuren und Dicarbonsäuren; ihre Mengen sind grössenordnungsmässig ungefähr folgende: Oxysäuren ca 1%, Lactone ca 0,5%, Ketosäuren ca 0,5% und Dicarbonsäuren ca 3%. Der Gehalten an Unverseifbarem (Alkohole, Ketone, Paraffine)

beträgt ca 1%.

Es wird nun die Herstellung des synthetischen Fettes kurz [illegible]: Da es sich, wie weiter unten ausgeführt, herausstellte, [illegible]erbonsäuren im Urin ausgeschie[illegible]führen wir [illegible]ne besondere Vorreinigung dur[illegible] wodurch [illegible]n Fettsäuren vorhandenen Diear[illegible]erden. Dies geschieht durch Behandlung der Fett[illegible]n Mengen wässriger Natronlauge, wobei die Diearbonsä[illegible]t als wasserlösliche Salze entfernt werden. Da man auf helle Farbe des Fettes Wert legt, ist nach dieser Behandlung eine nochmalige Destillation der Fettsäure erforderlich. Die Veresterung der Fettsäuren mit Glycerin erfolgt durch Erhitzen im Vakuum auf 140-210° unter Zugabe von etwas Zinkstaub als Katalysator, wobei durch Kühlung den Destillats auf bestimmte Temperatur das entstehende Wasser entfernt wird, während Glycerin und Fettsäure in die Blase zurücklaufen. Da die Paraffinfettsäuren auch Lactone enthalten, verwenden wir bei der Veresterung einen Überschuss an Fettsäure (5-10%) und destillieren diesen Überschuss ab, nachdem die Veresterung zu Ende ist. (bei 210-270°). Da die Lactone mit Glycerin nicht [illegible]t werden und leicht[illegible] flüchtig sind als das Glycerid, rei[illegible]s im Destillat [illegible]n Rest von Fettsäure (S.Z. 3-[illegible]tt zurück und [illegible]orgfältig entfernt werden. Na[illegible]nach dem Ühli[illegible]den der Speisefettraffination, [illegible]s Fett mit Lau[illegible]cht die Seife aus, entfernt die zurückbleibenden Seifenspuren m[illegible] Bleicherde und behandelt schliesslich zur Entfernung von flüchtige[illegible] Stoffen, welche einen unangenehmen Geruch und Geschmack bedingen, mit Wasserdampf bei 150-170° im Vakuum. Alle Operationen bei hö[illegible] Temperatur müssen in gutem Vakuum durchgeführt werden, weil sich [illegible] das Fett dunkel färbt. Bei dem zahlreichen Reinigungsoper[illegible]

beträgt ca 1%.

Es wird nun die Herstellung des synthetischen Fettes kurz beschrieben: Da es sich, wie weiter unten ausgeführt, herausstellte, dass die Dicarbonsäuren im Urin ausgeschieden werden, führen wir zunächst eine besondere Vorreinigung der Fettsäure durch, wodurch die in den Fettsäuren vorhandenen Dicarbonsäuren entfernt werden. Dies geschieht durch Behandlung der Fettsäuren mit geringen Mengen wässriger Natronlauge, wobei die Dicarbonsäuren bevorzugt als wasserlösliche Salze entfernt werden. Da man auf helle Farbe des Fettes Wert legt, ist nach dieser Behandlung eine nochmalige Destillation der Fettsäure erforderlich. Die Veresterung der Fettsäuren mit Glycerin erfolgt durch Erhitzen im Vakuum auf 140-210° unter Zugabe von etwas Zinkstaub als Katalysator, wobei durch Kühlung des Destillats auf bestimmte Temperatur das entstehende Wasser entfernt wird, während Glycerin und Fettsäure in die Blase zurückläufen. Da die Paraffinfettsäuren auch Lactone enthalten, verwenden wir bei der Veresterung einen Überschuss an Fettsäure (5-10%) und destillieren diesen Überschuss ab, nachdem die Veresterung zu Ende ist. (bei 210-270°). Da die Lactone mit Glycerin nicht verestert werden und leichter flüchtig sind als das Glycerid, reichern sie sich etwas im Destillat an. Ein Rest von Fettsäure (S.Z. 3-4) bleibt aber im Fett zurück und muss sorgfältig entfernt werden. Man arbeitet hierbei nach den üblichen Methoden der Speisefettraffination, behandelt also das Fett mit Lauge, wäscht die Seife aus, entfernt die zurückbleibenden Seifenspuren mit Bleicherde und behandelt schliesslich zur Entfernung von flüchtigen Stoffen, welche einen unangenehmen Geruch und Geschmack bedingen, mit Wasserdampf bei 150-170° im Vakuum. Alle Operationen bei höherer Temperatur müssen im guten Vakuum durchgeführt werden, weil sonst das Fett dunkel färbt. Bei den zahlreichen Reinigungen

fallen Nebenprodukte an, die z.T. zur Seifenherstellung brauchbar sind. Das fertige Fett ist nur wenig gefärbt; es besitzt die Konsistenz von Rindertalg, wenn TTH-Fettsäure verwendet wurde. Bei Verwendung von Fettsäure aus Fischergatsch entsteht ein schweineschmalsähnliches Produkt, wenn die gleiche Fettsäurefraktion verwendet wird. Es ist praktisch geschmacklos und in Speisen kaum von natürlichem Fett zu unterscheiden. Ein Vorteil gegenüber natürlichen Fetten ist darin zu sehen, dass es wesentlich schwerer ranzig wird als diese. Infolge seines Oxysäuregehaltes ist es auch leichter emulgierbar als natürliche Fette.

Bei der Prüfung des physiologischen Verhaltens der synthetischen Fette war leicht festzustellen, dass das Gesamtprodukt keine akuten Schädigungen verursacht. Da aber, wie oben festgestellt, eine Reihe von Substanzen im synthetischen Fett enthalten sind, die im natürlichen Fett fehlen, so hielten wir es für zweckmässig, diese Substanzen einzeln auf ihr Verhalten im Organismus zu prüfen. Unsere

Unsere erste Aufgabe war es also, das Verhalten von ungeradzahligen Fettsäuren im Organismus endgültig zu klären. Aus der Literatur war hier wenig zu entnehmen. Die früheren Versuche mit Diafett, Undecafett und anderen, aus ungeradzahligen Fettsäure bestehenden Fette, die besonders zur Diabetesbehandlung vorgeschlagen waren, hatten sich bald als nicht einwandfrei erwiesen. Nur Ozaki hat eine Reihe von Triglyceriden, darunter auch solche ungeradzahliger Fettsäuren, verfüttert. Seine Rattenversuche zeigen zwar, dass die Glyceride ungeradzahliger Fettsäuren ungiftig sind und auch das Wachstum von Ratten ermöglichen, aber leider ist die Zahl seiner Versuchstiere recht klein und es standen ihm wohl auch nicht alle ungeradzahligen Fettsäuren zur Verfügung, sodass

seiner Versuche für unser Problem ist aber, dass er reine Triglyceride einzelner Fettsäuren verfüttert hat. Solche reinen Triglyceride sei in Bezug auf Schmelzpunkt, Kristallisierfähigkeit usw. ganz andere Verhältnisse als Fette, die ein Mischglycerid verschieden langer Fettsäureketten darstellen. So ist es uns anfänglich des öfteren vorgekommen, dass ein reines Triglycerid (z.B. von Laurinsäure oder Tridecansäure) in geschmolzenem Zustand mit der Sonde an Ratten verfüttert, den Tod der Tiere dadurch bewirkte, dass der gesamte Magen-Darmtraktus durch das wiedererstarrte Glycerid plombenartig verschlossen wurde. Wir haben nun die Frage folgendermassen gelöst: Aus Cocosfettsäuren wurde über die Alkohole - Bromide - Nitrile ein Fettsäuregemisch dargestellt, dessen Fettsäuren um je ein C-Atom grösser waren als die Ausgangsäuren. Das daraus erhaltene Fett bestand also aus einem Gemisch von Glyceriden nur ungeradzahliger Fettsäuren. Dieses "ungerade" Fett sieht äusserlich so aus wie Cocosfett, lediglich der Schmelzpunkt ist durch die Kettenverlängerung sowie durch den Mangel an Ölsäure etwas höher. Dieses Fett wurde nun mit einem Fett in Wachstumsversuchen verglichen, das ebenfalls aus Cocosfett hergestellt war, dessen Fettsäuren aber sämtlich gesättigt waren. Natürliches Cocosfett enthält zwar nur kleine Mengen Ölsäure, wir wollten aber auf jeden Fall auch zum Vergleich ein Fett haben, das nur aus gesättigten, aber geradzahligen Fettsäuren besteht. In Rattenwachstumsversuchen wurde zwischen dem Fett aus ungeradzahligen Fettsäuren und dem aus geradzahligen Fettsäuren nicht der geringste Unterschied beobachtet. Auch gegenüber natürlichem Cocosfett war nur ein geringer Unterschied. Die Resorption des "ungeraden" Fettes an Tieren und Menschen gemessen, war praktisch gleich der der beiden anderen Fette. Auch der respiratorische Quotient an Ratten gemessen, wurde wie bei Cocosfett gesenkt. In Lipasespaltungsversuchen verhielt es sich wie natürliches Fett. Um uns zu überzeugen, dass die

ungeradzahligen Fettsäuren auch im Depotfett abgelagert werden können, verwandten wir ein synthetisches Fett G 118/119, das aus Riebeckparaffinfettsäuren dargestellt war und somit zu etwa 50% aus ungeradzahligen Fettsäuren bestand. Ein Stamm von Ziegenlämmern wurde mit diesem Fett grossgezogen und zwar erhielten die Tiere das Fett in Magermilch emulgiert mit der Flasche. Somit bekamen sie praktisch als einzige Fettquelle unser synthetisches Fett. Aus dem Depotfett der später geschlachteten erwachsenen Ziegen liessen sich die ungeradzahligen Fettsäuren isolieren. Sie betrugen etwa 33% des Depotfettes. Wenn man bedenkt, dass die Tiere auch grosse Mengen Ölsäure aus den Kohlehydraten der übrigen Nahrung aufgebaut haben, so war wohl mehr an diesen Säuren im Depotfett nicht zu erwarten. Ausserd den gesättigten Fettsäuren konnten inzwischen auch ungesättigte Fettsäuren sowohl geradzahlig wie ungeradzahlig von $C_{13}$- $C_{19}$ nachgewiesen werden. Alle diese Fettsäuren haben ihre Doppelbindung in 9-10 Stellung. Es wurde somit zum ersten Male der Beweis erbracht, dass auch ungeradzahlige Fettsäuren im tierischen Organismus in ungesättigte Fettsäuren vom Typ der Ölsäure verwandelt werden können. Weiter wurde noch festgestellt, dass ungerades Fett keine Steigerung der Ausscheidung von Dicarbonsäuren im Harn bedingt. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass ungeradzahlige Fettsäuren biologisch gesehen denselben Wert darstellen wie natürliche geradzahlige Fettsäuren.

Ganz anders hingegen verhalten sich <u>Fettsäuren mit verzweigter Kette</u>. Hier war aus dem Schrifttum nur sehr wenig zu entnehmen. B. Kuhn hat 8-Methylstearinsäure an Kaninchen verfüttert und kein Abbauprodukt im Harn isolieren können. Da das Vorkommen methylverzweigter Fettsäuren in Paraffinfettsäuren einwandfrei nachgewiesen wurde, haben wir in Modellversuchen das Verhalten solcher Säuren im tierischen Organismus untersucht. Von methylverzweigten Fettsäuren standen uns ~~7, 8, und 9-Methylstearinsäure zur Verfügung. Die-~~

standen uns $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ und $\delta$-Methyllaurinsäure zur Verfügung. Sie scheiden, als Triglycerid verfüttert, schon erheblich mehr saure Stoffwechselprodukte aus, als die unverzweigte n-Tridecansäure oder die Laurinsäure. Noch stärker war die Ausscheidung bei Äthyl- und propylverzweigten Fettsäuren. Hier traten bis zu 50% des Gewichtes des verfütterten Glyceridos, als saure Stoffwechselendprodukte im Harn auf. Wenn auch die Kettenlänge der verwendeten verzweigten Fettsäuren ($C_8$-$C_{13}$) nach Verkade ungünstig erscheint, da er gerade bei diesen Kettenlängen eine starke Diacidurie beobachtete, so zeigte sich doch in unseren Versuchen mit den Triglyceriden der unverzweigten Fettsäure, wie auch mit Mischglyceriden solcher Fettsäuren ($C_8$-$C_{12}$) nur eine geringe Diacidurie, die zu der Diacidure obiger verzweigter Fettsäuren in keinem Verhältnis steht. Aus dem Harn der Versuchshunde konnten nach der Verfütterung der Glyceride verzweigter Fettsäuren, niedere verzweigte Fettsäuren, verzweigte Dicarbonsäuren und andere verzweigte Säuren noch unbekannter Konstitution isoliert werden. Dass übrigens auch verzweigte Fettsäuren im Depotfett abgelagert werden können, wurde festgestellt. Auf Grund der erhöhten Acidurie bei Hunden nach Verfütterung von, verzweigte Fettsäuren enthaltenden, Glyceriden, wurde ein Testverfahren ausgearbeitet, das es gestattet, in kurzer Zeit die "Güte" eines synthetischen Fettes zu beurteilen. Die mit diesem Verfahren gewonnenen Ergebnisse zeigen weitgehende Übereinstimmung mit den chemischen Befunden und den Wachstumskurven. Es gelang dann weiter durch bestimmte fraktionierte Umkristallisation des Ausgangsparaffins oder auch der Paraffinfettsäuren Fettsäuren herzustellen, die weitgehend von verzweigten Säuren befreit waren und somit keine erhöhte Acidurie am Hund mehr bewirkten. Diese Verfahr. sind auch techn. durchführbar u. immer anzuwenden, solange kein ganz geradkettiges Paraffin verfügbar ist.

Die bei der Paraffinoxydation entstehenden höheroxydierten

wie Oxysäuren bezw. Lactone, Ketosäuren und Dicarbonsäuren bedingen ebenfalls eine gesteigerte Acidurie beim Hund. Über die chemische Natur der Oxy- und Ketosäuren ist nicht genaueres bekannt. Fette, in denen diese Säuren angereichert waren, erwiesen sich, von der verstärkten Acidurie abgesehen, als ungiftig. An Dicarbonsäuren wurden bisher aus Paraffinsäuren nur unverzweigte und zwar Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Tridedandisäure und Tetradecandisäure chemisch rein isoliert. Die Säuren werden im Organismus mehr oder weniger stark abgebaut und erscheinen im Harn als Sebacinsäure, Azelainsäure, Korksäure, Pimelinsäure und Adipinsäure.. Diese letztgenannten Dicarbonsäuren wurden auch aus Harn nach Verfütterung von synthetischen Fetten, die nicht von Dicarbonsäuren befreit waren, isoliert. Entfernt man die höher oxydierten Säuren aus den Paraffinfettsäuren, wie anfangs beschrieben, dann zeigen so hergestellte Fettsäuren, als Glyceride verfüttert, keine wesentlich erhöhte Diacidurie.

Zur Orientierung diene folgende Übersicht:

| Art des Fettes | g Ausscheidungen pro 100g verfüttertes Fett |
|---|---|
| Cocosfett | 0,2 |
| Erdnussfett | 0,1 |
| Rindertalg | 0,38 |
| Ungerades Cocosfett | 0,29 |
| Synth. Fett ohne Entfernung der Dicarbonsäuren | 2,3-2,8 |
| " " nach Entfern.d.Dicarbons. durch Vorreinig.d.Fetts. | 1,0 |
| " " maximal gereinigt, ohne verzweigte, Oxy- Keto- u. Dicarbonsäuren | 0,1-0,3 |

Wichtiger erschien uns die Frage der <u>ungesättigten Fettsäuren</u>

Der Wert oder Unwert ungesättigter Fettsäuren ist, - besonders in

den letzten Jahren,- viel diskutiert. Es soll nicht abgestritten werden, dass z.B. Linolsäure in kleinen Mengen lebensnotwendig sein kann. Im Speisefett selbst sind sie sicher nicht in grossen Mengen notwendig, vorausgesetzt, dass diese Fette genügend niedere Fettsäuren enthalten, damit der Schmelzpunkt unter Körpertemperatur bleibt. Diss geschieht beiden meisten natürlichen Fetten eben durch ihren Gehalt an ungesättigten Fettsäuren. Wir fanden immer wieder in Übereinstimmung mit der Literatur, dass die Resorption den Fette weitgehend parallel mit dem Schmelzpunkt verläuft. Aus dem oben geschilderten Vergleichsversuch mit Fetten teils ungeradzahliger, teils geradzahliger, aber völlig gesättigter Fettsäuren mit Cocosfett das ca 10% ungesättigte Fettsäuren enthält, geht ja einwandfrei hervor, dass die Versuchsratten ein normales gutes Wachstum zeigten, obwohl ihre Nahrung nur sehr geringe Mengen ungesättigter Fettsäuren enthielt. Auch in den Vergleichsversuchen mit Ziegenlämmern zeigte sich zwischen Cocosfett, Butter und synthetischem Fett kaum ein Unterschied. Das aufgebaute Depotfett hatte natürlich einen geringeren Gehalt an ungesättigten Fettsäuren als das der Vergleichsgruppe, doch ist es ja seit langem bekannt, dass man durch Verfütterung gesättigter Fette auch ein gesättigteres Depotfett und umgekehrt durch Verfütterung weniger gesättigter Fette ein weniger gesättigtes Depotfett erzielen kann. Wir haben uns jedenfalls davon überzeugt, dass das angesetzte stärker gesättigte Depotfett im Hungerzustand auch wieder abgebaut wird. Mit gesättigten Fetten gefütterte Ratten konnten genau so lange hungern wie mit ungesättigten Fetten gefütterte Tiere. Auch bei der Bestimmung des respiratorischen Quotienten an Ratten fanden wir keinerlei Unterschiede zwischen gesättigten Fetten bezw. Triglyceriden und ungesättigten Fetten. Wir sind somit der Meinung, dass für Speisefett keine Notwendigkeit eines Gehaltes an grösseren Mengen ungesättigten

Fettsäuren besteht, wenn dieselben einen Schmelzpunkt besitzen, der eine gute Resorption gewährleistet. Die übrige Nahrung dürfte hinreichende Mengen ungesättigter Fettsäuren, z.B. Linolsäure, enthalten, falls solche für die menschliche Ernährung tatsächlich notwendig sind. Ausserdem sei nochmals an den Befund erinnert, wonach der Organismus bei Verfütterung gesättigter Fette, diese teilweise dehydrieren kann, wobei ungesättigte Fettsäuren vom Ölsäuretyp im Depotfett abgelagert werden. Ausserdem baut der Organismus aus Kohlehydraten ungesättigte Fettsäuren auf, wie wir gefunden haben.

Was nun das Unverseifbare der synthetischen Fette angeht, so besteht dasselbe, wie erwähnt, aus unangegriffenem Paraffin und aus Fettalkoholen und Ketonen. Seine Menge beträgt etwa 1 %. Auch natürliche Fette enthalten als Unverseifbares ausser Sterinen und anderen, z.T. noch unbekannten Substanzen, Kohlenwasserstoffe. Es ist anzunehmen, dass diese kleinen Mengen Paraffin auch auf die Dauer für den Organismus unschädlich sind, zumal Fettalkohole wie Fettsäuren abgebaut werden und n-Paraffin, wie neuerdings festgestellt wurde, ebenfalls teilweise vom Körper in Fettsäure umwandelbar ist.

Aus allen diesen gewonnenen Erfahrungen ist abzuleiten, dass sich aus Paraffinfettsäuren ein Speisefett darstellen lässt, das man zum Braten, Backen und Kochen verwenden kann. Wir haben ein solches Fett an eine grössere Anzahl von Personen für den Gebrauch in der Familie t.T. über Jahre ausgegeben, ohne dass Beanstandungen über Geschmack oder Verträglichkeit geäussert wurden.

Im Frieden kommt synthetisches Fett aus Fettsäuren der Paraffinoxydation für Normalernährung wegen zu hohen Erzeugerpreisen wahrscheinlich nicht in Frage. Wieweit es für bestimmte Ernährungsaufgaben der Wehrmacht (Tropenverpflegung) U-Bootverpflegung, Fliegerernährung) wegen seiner besonderen Eigenschaften, Kühlfähig-

keit der Konsistenz, geringe Neigung zum Ranzigwerden, in Frage kommt, lässt sich heute noch nicht übersehen. Allgemein kann es wohl nur dort Verwendung finden, wo es wegen dieser Eigenschaften den natürlichen Fetten überlegen ist. Weiterhin ergeben sich folgende Verwendungsgebiete:

1.) Als Diabetikerfett.

Für Zuckerkranke gibt es eine Reihe Heilnahrungen, sowohl fettreiche, wie die Eiweiss-Fett-Gemüsekost nach Naunyn mit 100-150 g Fett/Tg, als auch fettarme, kohlehydratreiche Kostformen, im wesentlichen für fettleibige Diabetiker. Die fettreichen Diäten gehen von der Annahme aus, dass die Pankreasdrüse sich am besten erholt, wenn sie geschont wird und ihre Funktion am wenigstens gebraucht wird, die kohlehydratreichen von der Erfahrung, dass durch vorsichtige Steigerung der Kohlehydratzufuhr die Funktion der Drüse gekräftigt wird. Die Lehrmeinungen über den Wert dieser verschiedenen gerade entgegengesetzten Kostformen ist wandelbar, doch kann man sagen, dass der grösste Teil der Ärzteschaft der Schondiät mit Fett den Vorzug gibt. Die Kohlehydratkost kommt nur für einen kleinen Kreis der Patienten als Dauerkost in Frage und nur unter ständiger ärztlicher Kontrolle. Nun ist die Fettzufuhr für den Zuckerkranken aber auch nicht ohne Gefahren. Die Fettsäuren werden durch B-Oxydation bis zur B-Oxybuttersäure und Azetessigsäure abgebaut. Diese Säuren werden nur unter Mitwirkung von Glukoseverbrennungsprodukten weiter zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Im Diabetikerorganismus dagegen, der ohne Insulin keinen Zucker verbrennen kann, bleiben diese Produkte liegen, bewirken eine Übersäuerung des Blutes und führen zum Coma diabeticum und damit zum Exitus, wenn nicht mit Insulin eingegriffen wird. Wie nun Embden, Bär und Blum fanden, treten diese sauren Stoffwechselschlacken nicht auf, wenn

Verfütterung von ungeradzahligen Fettsäuren. Deshalb hat es nicht an Versuchen gefehlt, synthetische Fette aus ungeradzahligen Fettsäuren als Diabetikernahrung herzustellen. Solchen Fetten, (Intarvin in Amerika, Diafett in Deutschland) war aber der Erfolg versagt, weil sie infolge ihrer Zusammensetzung und mangelhaften Herstellung schlecht verträglich waren. Nun besitzen wir im synthetischen Fett aus Paraffinoxydationsfettsäuren ein Produkt, das geschmacklich völlig einwandfrei, dessen Konsistenz je nach Wunsch durch Wahl der Kettenlänge zu verändern ist von Öl bis zum Rindertalg und das zur Hälfte aus ungeradzahligen Fettsäuren besteht. Die Resorption und Verträglichkeit ist gut, wie eigene und fremde Versuche ergaben (70-90%) Für den Diabetikerorganismus wurde es von Kabelitz geprüft und lieferte hier wie erwartet die erwünschten Wirkungen. Die Gesamtacetonausscheidung, die ein Mass für die sauren Endprodukte darstellt) sinkt um 30%, die Alkalireserve des Blutes steigt. Dass diese Wirkungen nicht zu 50% auftreten, wie eigentlich zu erwarten wäre, liegt daran, dass der Organismus auch selbst aus Kohlehydraten Fett,und zwar nur geradzahliges,aufbaut, sodass die ungeradzahligen Fettsäuren bei der Gesamtverbrennung nicht mehr 50% ausmachen, sondern weniger. Dieses Ergebnis bedeutet, dass der Zuck-erkranke die doppelte synthetischen Menge Fett wie bisher natürliches Fett zu sich nehmen kann bis zur Erreichung der gleichen Höhe an sauren Stoffwechselschlacken.

Andrerseits kann man als völlig sicher annehmen, dass in den nächsten Jahrzehnten mit einer Änderung der erprobten, d.h. möglichst wenig ketogenen, Nachrungszusammenstellung für Diabetiker nicht zu rechnen ist, da das einzige, bisher bekannte, wirkliche Heilmittel, das Insulin, immer nur in beschränktem Masse gewonnen werden kann. Aussicht auf eine synthetische Herstellung des Insulins als Eiweisskörper besteht auf lange Sicht noch keine. Es ist auch

zu verdrängen in der Lage ist, da es sich beim Insulin um ein Hormon handelt, das die Blutzuckersenkung durch Steigerung des Kohlehydratstoffwechsels regelt. Alle bisher bekannten, synthetischen Ersatzstoffe des Insulins hingegen bewirken nur Teilfunktionen wie z.B.die Blutzuckersenkung des Insulins, greifen jedoch nicht als Hormon in den Kohlehydratstoffwechsel ein und wirken dadurch nicht antiketogen, sind also keine Heilmittel für den Diabetes.

Um beurteilen zu können, wieviel Fett für diesen Zweck erzeugt werden müsste, braucht man die Zahl der Diabetikerkranken in Deutschland. Eine solche Statistik gibt es aber nicht. Eine Schätzung gibt Fhätz 1944 (in "Die Zuckerkrankheit" S.349) mit 320 000 an, die aber nur mit Reserve als richtig betrachtet werden darf. Diese Zahl gründet sich auf die Zahl der Diabetiker von Berlin und Wien auf Grund der Nahrungsmittelzubussen im Kriege und ihre Übertragung auf die Gesamtbevölkerung. Es ist aber nicht bekannt, ob die Zuckerkrankheit auf dem Land in gleicher Höhe vorkommt, wie in der Grosstadt und ob sie regionalen Schwankungen unterliegt. Aus dieser Zahl berechnet sich ein Maximalbedarf an synthetischem Fett bei 100 g Fettverbrauch/Diabetiker/Tag von ~~xxxxxxxx~~ 11 680 to im Jahr. In der Praxis wird aber vielleicht nur mit 30% dieser Zahl zu rechnen sein, also mit 3-4000 to/Jahr.

2.) Eine weitere Verwendungsmöglichkeit für synthetisches Fett liegt vor bei der Herstellung von Salben als Salbengrundlage. (~~Dr. v.Cretsch~~) Hier haben natürliche Fette den Nachteil, dass sie beim Lagern in der Apotheke schnell ranzig werden, was beim synthetischen Fett nur schwierig eintritt. Ferner ist synthetisches Fett infolge seines Gehaltes an Oxyfettsäuren viel leichter emulgierbar wie natürliche Fette. Diese Vorteile könnten unter Mithilfe von Propaganda dann führen, dass sich synthetisches Fett trotz höherem

Preises als Salbengrundlage einführen lässt. Bisher wurde im Frieden dafür Schweinefett verwandt, die Menge beträgt nur 4-500 to/Jahr. Vaseline wird in einer Menge von 9000 to/Jahr als Salbengrundlage gebraucht, wovon sicher ein gewisser Prozentsatz durch synthetisches Fett ersetzt werden kann, umsomehr, als viele Hautkliniker die Verwendung der Vaseline ablehnen.

3.) Eine weitere Verwendungsmöglichkeit ergäbe sich in der Enfleurage. Dieser Parfümeriezweig ist aber nur in Frankreich entwickelt. Erforderlich ist auch hier ein Fett, das schwer ranzig wird. Da aber speziell in der Parfümerie über Geruchsnuancen und ihre Änderung bei Veränderung der Arbeitsbedingungen nichts vorauszusagen ist, müssen auf diesem Gebiet erst Versuche die Brauchbarkeit des synthetischen Fettes erweisen. Der Jahresverbrauch für diesen Zweck wäre ebenfalls nur in der Höhe von 3-400 to/Jahr.

Über die derzeitigen Produktionskapazitäten für synthetisches Fett sind uns keine genauen Daten bekannt. Wir selbst besitzen in Oppau eine Versuchsanlage, welche maximal 10 Moto erzeugen könnte; jedoch wäre dies unwirtschaftlich. Die märkische Seifenindustrie besitzt eine grössere Anlage, wir schätzen für ca 300 Moto. Die von uns vorgesehene Vorreinigung der Fettsäuren zur Entfernung der Dicarbonsäuren wird dort unseres Wissens nicht ausgeführt. Im übrigen sind uns nur noch Versuchsarbeiten der Firma Henkel bekannt geworden, die wahrscheinlich den Labormasstab nicht überschreiten dürften. Es ist möglich, dass auch noch andere Stellen, dieses Gebiet labormässig bearbeiten.

gez. H. Wichel

HOCHDRUCKVERSUCHE
Lu 1

14.3.1945 Mi/Ha.

1165

X/18

[redacted]

## Methan als Flugzeugtreibstoff.

Die üblichen Treibstoffe haben das Charakteristikum, dass sie unter gewöhnlichen Umständen flüssig sind und lange Zeit in einfachen Behältern sich verlustlos aufbewahren lassen.
Aus diesem Grunde hatten bisher so hochwertige gasförmige Treibstoffe wie das Methan für den Fahrzeugbetrieb keine nennenswerte Bedeutung. Methan konnte nur in komprimiertem Zustand mitgeführt werden und bedingte ein hohes Behältergewicht, das ein Vielfaches des mitgenommenen Brennstoffes betrug und deshalb die Anwendung im Flugzeug unmöglich machte.

Die Verhältnisse liegen aber anders, wenn Methan im verflüssigten Zustande mitgeführt wird, wobei nur ein relativ leichter Isolierbehälter erforderlich ist. Dadurch entstehen allerdings eine Reihe von Nachteilen, über die im folgenden berichtet werden soll. Andererseits sprechen für das Methan eine Anzahl von Vorteilen, die da sind:

1). das ausgezeichnete motorische Verhalten,
2). der sehr hohe Verbrennungswert,
3). seine Greifbarkeit auch in heutiger Zeit als wesentlicher Bestandteil des Kokereigases.

Seine Nachteile sind:

1). die Lagerung ist nur unter dauernden Verdampfungsverlusten möglich,
2). die Behälter müssen thermisch isolieren und sind schwerer, als die der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Brennstoffe,
3). durch das dauernde Verdampfen ist eine ständige Explosionsgefahr gegeben.

### Das motorische Verhalten - Physikalische Eigenschaften.

Methan hat ohne Klopfverbesserer eine O.Z. von weit über 100. Seine Überladekurve liegt sehr günstig.

Sein unterer Verbrennungswert ist 11 930 Cal. pro kg gegen 9800 - 10500 Cal. von Benzin. Die Verbrennung ist infolge des hohen Wasserstoffgehaltes auch unter ungünstigen Umständen russfrei.

Seine Verflüssigungstemperatur ist -161°. Das spezifische Gewicht der Flüssigkeit dürfte bei 0,3 liegen. Die Verdampfungswärme beträgt 1,93 Cal. pro Mol. oder 1 31 Cal pro kg.



6361

## Vorkommen.

Das Methan macht 25-28 Vol.% des Kokereigases aus und kann mit einer Linde-Apparatur leicht abgetrennt werden. Die anfallende Menge des Koksofengases soll 1943 15 Milliarden cbm betragen haben. Davon käme etwa die Hälfte für die Methangewinnung in Frage, das entspräche einer Methanmenge von 1,2 Mill.to, die kalorienmässig einer Benzinmenge von 1,45 Mill. to gleichkommt.

## Bevorratung und Transport.

Die Stapelung verflüssigten Methans lässt sich in Behältern, die mit einer dicken Isolierschicht versehen sind, durchführen. Geeignete Isoliermaterialien sind: Korkschrot, pulverförmige Kieselsäure, Schlackenwolle.

An einem Beispiel seien die Verhältnisse klargelegt. Gegeben sei ein zylindrischer Tank von 12 m Ø und 9 m Höhe, der ein Fassungsvermögen von 1000 cbm = 300 to flüssigen Methans hat. Er sei mit einer meterdicken Isolierschicht aus Korkschrot versehen. Die Wärmeleitzahl der Isolierschicht beträgt pro qm Querschnitt und 1 m Dicke pro Stunde und Temperaturgrad 0,012 Cal bei -160° und 0,02 bei -75°. Daraus errechnet sich ein Gesamtwärmetransport in den Tank hinein, der mit flüssigem Methan von -161° gefüllt ist, wenn aussen eine Temperatur von 10° herrscht, in Höhe von 2300 Cal. pro Stunde oder 55 000 Cal. pro Tag entsprechend einer verdampfenden Methanmenge von 460 kg (= 1,5‰ der gestapelten Methanmenge). Das verdampfende Methan kann selbstverständlich irgendwelcher Nutzung zugeführt werden. Wenn es auch seiner eigentlichen Bestimmung entzogen ist, so braucht es doch nicht als Verlust gebucht werden.

Beim Transport von flüssigem Methan in Isoliergefässen kommt als erschwerender Umstand hinzu, dass das durch die unvermeidlichen Verdampfungsverluste freiwerdende Methan u.Um in gedeckten Räumen z.B. Schuppen zur Bildung von explosiven Luftgemischen führen kann. Transportfahrzeuge müssen deshalb immer im Freien bleiben, bezw. sie müssen abgefackelt werden.
Beim Durchfahren durch Tunnels ist eine solche Gefahr noch nicht vorhanden. Sie würde aber beim Halten im Tunnel auftreten, könnte wohl aber auch hier durch Abfackeln gebannt werden.

## Verwendung im Flugzeug.

Zum Gebrauch in Flugzeugen wären Isolierungen ähnlicher Art zu benutzen, wie sie beim Transport flüssigen Sauerstoffs üblich sind. Dies würde natürlich mehr Gewicht bedeuten, als wenn man nur Behälter für flüssige Treibstoffe benötigt. Aber Methan ist ja auch energiereicher und kann durch Gewichtsersparnis am Brennstoff das höhere Behältergewicht wettmachen. Da im Flugzeug der Moter ununterbrochen arbeitet, kann das bei der Verdampfung entstehende gasförmige Methan restlos verwertet werden, und es entsteht so kein Verlust an nutzbarem Brennstoff.

Eine andere Frage wäre die nach dem Verhalten bei Beschuss. Ein durchschossener Methantank würde sich natürlich wesentlich ungünstiger verhalten als ein Benzintank, denn das austretende flüssige Methan würde beim Auslaufen mit wärmeren Teilen in Berührung kommen und stark verdampfen. Man könnte allerdings die starke Kälte des flüssigen Methans vielleicht dazu benützen, um beim Auslaufen andere geeignete Substanzen zum Gefrieren zu bringen und so einen festen Verschluss herbeizuführen.

## Schlussbetrachtung.

Die heutige Not an hochwertigen Treibstoffen zwingt dazu, auch die Verwendung solcher Treibstoffe ins Auge zu fassen, die man unter normalen Verhältnissen nicht ins Auge fassen würde. Ein solcher ist Methan in flüssigem Zustande. Methan ist auch heute noch genügend greifbar. Seine Gewinnung erfordert lediglich eine Tieftemperatur=Destillation (Lindeapparatur). Seine motorischen Eigenschaften sind ausgezeichnet und seine Verwendung im Flugzeug erscheint durchaus möglich. Sollte seine Verwendung im Kampfflugzeug bei Beschuss nicht möglich gemacht werden können, so ist immerhin an Transport- und andere weniger gefährdete Flugzeuge zu denken.
Seine Lagerung bedingt gewisse Verluste, die aber tragbar sind.

Michael

1 Durchschrift

Hochdruckversuche
Lu 1.

18.August 1944.Pf/Le.

1168

## Futtermittel aus Kohlenwasserstoff-Oxydationsprodukten.

Unsere natürlichen Grün- und Rauhfuttermittel sind im allgemeinen nährstoffarm. In normalen Zeiten wurden deshalb grosse Mengen gehaltreicher Kraftfutter zusätzlich verfüttert, die meist eingeführt werden mussten.

Es war naheliegend und wurde auch schon vorgeschlagen, einzelne der fehlenden Nährstoffe durch Synthese zu decken, z.B. durch teilweise Oxydation von Paraffin die natürlichen Fetten entsprechenden Fettsäuren und deren Glycerinester herzustellen.

Ein solches Vorgehen verbietet sich indes schon aus wirtschaftlichen Gründen. Die Reinherstellung synthetischer Fette erfordert einen verhältnismässig hohen Arbeits- und Materialaufwand, während die in natürlichen Kraftfuttergemischen enthaltenen Natur-Fette sehr billig sind. Da die Fettausnutzung im Tiermagen 50% nicht viel übersteigt, so müsste die Verwendung solcher Produkte mit einer erheblichen Verteuerung der tierischen Produkte erkauft werden.

Es ist nun möglich, durch eine weitgehende Oxydation aliphatischer und olefinischer Kohlenwasserstoffe, bzw. solche Stoffe enthaltender Erdöl-Kohlenwasserstoffe in einem einfachen Arbeitsgang Oxydationsprodukte zu erhalten, die nur noch geringe Anteile unveränderter Kohlenwasserstoffe enthalten. Diese einfach herzustellenden billigen Produkte unterscheiden sich aber sehr stark von den Naturprodukten und auch von den entsprechenden synthetischen Fettsäuren.

Durch die weitergehende Oxydation werden auch die schon gebildeten Fettsäuren angegriffen und umgewandelt, es bilden sich Oxysäuren und vor allem deren innere Ester, die Verseifungszahl steigt stark an, z.B. bis auf 200 und darüber, ausserdem bilden sich noch andere Sauerstoffverbindungen, Aldehyde, Alkohole, Ketone und auch Dicarbonsäuren, sowie Kondensations- und Veresterungsprodukte dieser Verbindungen untereinander. Auch ringförmige Körper können vorhanden sein, besonders wenn naphthenhaltige Paraffingatsche verarbeitet werden. Die normalen Fettsäuren machen dabei oft weniger als 20-30% des Gesamtgemisches aus; den natürlichen Fetten entsprechende Glycerinester sind überhaupt nicht vorhanden.

Es lagen keinerlei Anhaltspunkte vor, wie ein so heterogen zusammengesetztes und gegenüber natürlichen Fetten ganz anders geartetes Produkt mit starkem Eigengeruch im Tierkörper sich verhielt, ob es keine Giftwirkung zeigte und ob die Tiere überhaupt ein solches Produkt aufnehmen und verdauen würden. Versuche mit normal hergestellten synthetischen Fettsäuren bzw. deren Glycerinester können nicht zum Vergleich herangezogen werden, da diese Produkte ja den natürlichen Fetten nahestehen und die grosse Zahl anders gebauter Oxydationskörper überhaupt nicht enthalten. Ausserdem weiss man gerade aus solchen Versuchen, wie empfindlich der Tierkörper auf Änderungen im Aufbau des Fettmoleküls reagieren kann.

Es war deshalb ausserordentlich überraschend, dass diese besonderen Oxydationsprodukte für die tierische Ernährung nutzbar gemacht werden konnten.

-2-

Es wurden zunächst vorsichtige Fütterungsversuche mit kleinen Mengen des Oxydationsproduktes vorgenommen. Das Produkt allein wird von allen Haustieren abgelehnt, was aber auch bei Naturfetten vorkommen kann. Es wurde daher mit natürlichen Futtermitteln gemischt, z.B. in Haferschrot etwa 1 - 4 % Oxydationsprodukt verteilt; auf diese Weise konnte eine Aufnahme des Produktes durch die Tiere erreicht werden. Nachdem diese sich an das Produkt gewöhnt hatten und keine schädlichen Folgen sich zeigten, wurde die Menge an Oxydationsprodukt langsam gesteigert, bis schliesslich bei Kühen und Schweinen über 50 kg 100 g bis 400 g/Tag anstandslos verdaut wurden.

Die Aufnahme des Produktes wird sehr erleichtert, wenn dasselbe feinstverteilt zur Anwendung gelangt, auch wird der Geruch verbessert, wenn man die kleine Menge niedriger Fettsäuren vorher abdestilliert. Man kann z.B. das Oxydationsprodukt durch Schmelzen verflüssigen und die Flüssigkeit unter das Naturfutter mischen; bei kleineren Zusätzen z.B. unter 5 % ist es zweckmässig, das zerkleinerte Naturfutter ebenfalls auf die Schmelztemperatur des Oxydationsproduktes zu bringen. Diese Methode ist vorteilhaft, wenn das Futter sowieso gekocht wird, z.B. bei gedämpften Kartoffeln, Rüben usw.

Man kann auch das Oxydationsprodukt in entsprechend grösserer Menge einem Teil des zweckmässig zerkleinerten Naturfutters durch Schmelzen einverleiben, z.B. unter gehäckseltes Stroh oder Heu mischen, das auf die Schmelztemperatur gebracht ist, und das Gemisch dann den übrigen Futterbestandteilen beimischen.

## Beispiel 1.

Erdölparaffin wird in bekannter Weise mit Luft bei 110-120° unter Zusatz von Mangan-Magnesium-Mischkontakt oxydiert bis zu einem spez.Gewicht von 0,880 - 0,900 bei 70°. Gekochte Kartoffeln oder Futterrüben werden heiss zerkleinert und dabei 12 % obigen Oxydationsproduktes heiss darunter gemischt. Von dieser Mischung wird nun soviel zu dem üblichen Tränkefutter aus gekochten Kartoffeln, Kleie, Wasser und evtl. Geschmacksstoffen zugegeben, dass 4 % des Oxydationsproduktes darin enthalten sind. Dasselbe Gemisch kann auch unter eine Mischung aus gehäckseltem Heu oder Stroh und zerkleinerten Futterrüben gegeben werden. Diese Mischfutter mit Gehalten von 1 - 5 % an Oxydationsprodukten werden von Schweinen bzw. Kühen gern gefressen und anstandslos verdaut bei guter Gewichtszunahme bzw. Milchleistung.

Eine gute Feinverteilung und Verbesserung der Aufnahmefähigkeit wird auch erzielt, wenn das Produkt in emulgierter Form zur Anwendung gelangt. Die Herstellung der Emulsion ist verhältnismässig einfach; es genügt, das Produkt durch alkalisch wirkende Stoffe, z.B. Soda, Kalk, Magnesia, Ammoniak, Alkaliphosphate teilweise zu verseifen, worauf es mit Wasser verdünnt werden kann; man kann auch bekannte Emulgatoren, z.B. katienaktive Amine zusetzen oder die Emulsion durch Teilverseifung und Zusatz von Emulgatoren haltbar machen, wobei letztere auch aus dem Produkt selbst gewonnen werden können.

Beispiel 2.

1000 g eines weitgehend oxydierten Erdölgatsches oder Synthese-paraffins vom spez. Gewicht 0,910 - 0,890/70° werden mit 200 g einer wässrigen Lösung von 50 g Trinatriumphosphat und 25 g Soda teilverseift und kalt gerührt; es entsteht eine ca. 80%ige bei gewöhnlicher Temperatur feste gelblich-weisse Emulsion, die mit warmem Wasser beliebig zu verdünnen ist und in dieser Form kalt unter Naturfutter aller Art gemischt werden kann.

Besonders stabile und geruchlich einwandfreie Emulsionen entstehen, wenn man beim Verdünnen noch Schutzkolloide zusetzt. Als geeignet erweisen sich Schutzkolloide mit Nährwertgehalt, z.B. solche die selbst aus Futtermitteln stammen, wie Grünfuttersäfte, Säfte von Zucker-, Futter-, Runkelrüben, stärkehaltige evtl. verkleisterte Gemische, wie feinverteilte gekochte Kartoffeln usw.; die Herstellung solcher Futtermittelgemische zeigt Beispiel 3.

Beispiel 3.

Oxydierter vorher hydrierter Erdölgatsch, der bei 100° im Vakuum vordestilliert war, wird teilverseift, in dem in abgelaufenen Saft von 15 kg geschnitzelten Futterrüben (ca. 3 kg Saft) etwa 40-50 g Alkaliphosphat, 20-40 g Ammoniakwasser oder Soda aufgelöst wird und zu der etwa 50° warmen Lösung 1 kg Oxydationsprodukt hinzugefügt wird. Die Emulsion wird darauf unter die Rübenschnitzel gemischt, noch 4-5 kg gehäckseltes Heu oder Stroh darunter gemischt; das Mischfutter mit ca. 4 - 5 % Oxydationsprodukt wird von den Kühen gern gefressen und anstandslos verdaut. Fütterungsversuche von Kühen, Schweinen und Kaninchen zeigten ein gutes Gedeihen der Tiere; bei Kühen konnte ausserdem eine geringe Erhöhung des Fettgehaltes der Milch festgestellt werden.

Für die Verdauung ist die saure Natur des Oxydationsproduktes förderlich, bei der Neutralisation mit basisch wirkenden Substanzen kann es daher vorteilhaft sein, einen Säureüberschuss zu belassen. Da aber andererseits das Oxydationsprodukt zum weitaus grösseren Teil aus Oxyfettsäureestern besteht, die in dem Emulsionsgemisch immer etwas aufgespalten werden, so behält das Produkt, auch wenn die freien Säuren fast vollständig durch die alkalischen Bestandteile neutralisiert sind, immer eine schwach saure Reaktion.

Bei der Verdauung im Tiermagen spielt die Darmflora eine bedeutende Rolle. Man kann zur Unterstützung dieser Tätigkeit Stoffe zugeben, welche Wachstum und Vermehrung der Darmflora begünstigen, z.B. p.Aminobenzoesäure und andere Vitamine, die ebenfalls der Emulsion beigemischt werden können.

1171

## Patentansprüche.

1.) Futtermittelgemische, bestehend aus einem durch weitgehende Oxydation von Kohlenwasserstoffen vorwiegend aliphatischer gesättigter oder ungesättigter Natur hergestellten Oxydationsprodukt mit einem höheren Gehalt an Oxysäuren bzw. deren Estern und Kondensationsprodukten, neben freien Fettsäuren sowie Naturfuttermitteln.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxydationsprodukt in wässeriger Emulsion gegebenenfalls unter Mitverwendung von natürlichen Kolloiden und Schutzkolloiden zur Anwendung gelangt.

3.) Herstellung der Emulsion durch neutralisierenden Zusatz von fettsäurelösenden Stoffen gegebenenfalls unter Beimengung von Vitaminen z.B. p-Aminobenzoesäure.

gez. Pfirrmann

Hochdruckversuche
Tu 1.

23. Februar 1944. P. Lo.

Frl. Dr. Hart

## Synthetische Futtermittel.

Die natürlichen Futtermittel, besonders die wasserreichen Grün-futtermittel enthalten vorwiegend Kohlehydrate; der Gehalt an Fett und auch Eiweiss ist meist gering. In normalen Zeiten wurden grosse Mengen eingeführter Eiweiss- und fettreicher Mastfuttermittel wie Sojaschrot, Erdnusskuchen, Fischmehl von der deutschen Landwirtschaft verbraucht, die heute fehlen. Diese Auslandsprodukte sind z.T. sehr billig.

Auch die fett- und eiweisshaltigen Futtermittel, welche die deutsche Landwirtschaft selbst erzeugt, sind billig, da die hochwertigen Nährstoffe nicht isoliert werden müssen; der Tiermagen vermag diese Nährstoffe auch in grösser Verdünnung zusammen mit den Rohfasern noch gut auszunützen; eine konzentrierte Anwendung hochwertiger Nährstoffe in der Tierernährung hat sogar Nachteile.

Ein Versuch, hochwertige konzentrierte Nährstoffe auf synthetischem Wege zu schaffen, hat nur Sinn bei geringstem Kosten- und Materialaufwand. Es ist vollkommen aussichtslos, mit den z.Zt. bekannten Darstellungsmitteln etwa isolierte, den natürlichen Triglyceriden nahekommenden synthetischen Produkte als tierische Nährmittel einführen zu wollen. Aussichtsvoll dagegen ist z.B. die Verwendung der bei der Kohlenwasserstoffoxydation direkt anfallenden Rohstoffgemische. Dieses Rohstoffgemisch ist im Gegensatz zu den Naturfetten kein Glycerinester, enthält aber eine beträchtliche Menge an inneren Estern zwischen Fettsäuren und Oxyfettsäuren neben freien Fettsäuren. Die Ester sind mit grösster Wahrscheinlichkeit ebenso verdaulich wie die natürlichen Triglyceride, nachdem erwiesen ist, dass auch die ungeradzahligen in der Natur sehr seltenen Fettkörper auch verdaulich sind.

Die Rohstoffbasis für solche Produkte (wie auch für etwaige synthetische Eiweisskörper) ist der aliphatische Kohlenwasserstoff; deshalb gehören diese Arbeiten zur Kohlenwasserstoff-Synthese, zum "Hochdruck". Eine erfolgreiche Einführung solcher Produkte in die Tierernährung bedeutet die Gewinnung eines neuen, ausserordentlichen Absatzgebietes für die Kohlenwasserstoff-Chemie. Die Versuche auf dem neuen Gebiete sind besonders kriegswichtig.

Ausgangspunkt für meine Überlegungen war die Tatsache, dass man wasserreiches Grünfutter unter Vermeidung des Trocknens durch Einsäuerung (Silage) in haltbare Grünfutterkonserven umwandeln kann. Ein Zusatz von Säuren, meist Ameisensäure, unterbindet die Entwicklung schädlicher Bakterien (Buttersäuregärung) und lässt bevorzugt die gutartigen Milchsäurebakterien sich entwickeln. Meine Idee war nun, die an sich mindestens unnütze Ameisensäure durch eine Fettsäure zu ersetzen, die gleichzeitig den Nährwert des Grünfutters erhöht. Ich habe daher im Frühjahr 1943 mit Landsberger Gemenge und Futterroggen auf dem elterlichen Hofe Einsäurungsversuche in Flaschen durchgeführt unter Zusatz von 1 - 2 % Gatschoxydationsprodukten und konnte einwandfrei feststellen, dass die Oxydationsprodukte ebenso wirksam waren wie die Ameisensäure. Die Schwierigkeiten bestanden zunächst in [illegible] Verteilbarkeit des Oxydationsproduktes und dem unangenehmen Geruch.

Im September 1943 habe ich Herrn Dir. Ströbel von der Landwirtsch-

Abteilung Mitteilungen von meinen Versuchen gemacht; er hat mir bereitwilligst Unterstützung zugesagt und mich an einen Herrn aus dem Limburgerhof verwiesen. Nachdem ich auf tel. Anfrage dort sehr wenig Entgegenkommen fand, entschloss ich mich, die Grundlagen des Problems allein und auf eigenes Risiko zu klären; ich setzte die Versuche auf dem elterlichen Hofe mit Unterstützung meines Bruders nach 3 Richtungen fort:

1.) Es wurden nach Verbesserung der physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Feinverteilung der Oxydationsprodukte die konservierenden Eigenschaften an schwer konservierbaren Runkel- und Futterrübenschnitzeln fortgesetzt.

2.) Es wurden Fütterungsversuche durchgeführt, um die Frage der Verdaulichkeit und Verwertung durch den tierischen Organismus zu erproben.

3.) Es wurde versucht, gleichzeitig stickstoffhaltige Produkte mit den fetthaltigen zu einer Art Futtereiweiss zu kombinieren.

Die nötige Feinverteilung des Oxydationsproduktes mit den Grünfuttermassen lässt sich rationell nur durch Emulgierung erzielen. Es war nun ein grosser Vorteil, dass schon durch eine teilweise Verseifung der freien Fettsäuren das Produkt leicht in emulgierte Form übergeführt werden konnte; allerdings muss zur Verdünnung das Wasser jeweils etwas über den Schmelzpunkt des Oxydationsproduktes erwärmt werden.

Als Verseifungsmittel wurden Alkalien (Soda) ferner Alkaliphosphate, weiter Amine, Diamine, z.B. Hexamethylendiamin bzw. Urotramin, ferner Kondensationsprodukte von stickstoffhaltigen Verbindungen mit den Oxydationsprodukten, z.B. Harnstoff-Formaldehyd-Oxyfettsäurekondensationsprodukte entsprechend einer eigenen Anmeldung, weiter solche aus fettsauren Ammoniumverbindungen mit Aldehyden, ferner Fettsäureamide, hergestellt durch Behandeln von Oxydationsprodukten mit $NH_3$ unter Druck und $H_2O$-Abspaltung.

Diese Verbindungen, die meist ein gutes Emulgiervermögen besitzen, brachten die gewünschte Einbeziehung von stickstoffhaltigen Produkten in den Fettsäurekörper zum Zwecke der Gewinnung eiweissähnlicher Futtermittel.

Diese Erweiterung des Problems würde zunächst auch eine starke Erschwerung bedeuten, wenn nicht in der tierischen Ernährung Darmbakterien die allergrösste Rolle spielen bei der Umformung der aufzunehmenden Nahrungsbestandteile in gut resorbierbare Stoffe. Die Vermehrung und Unterstützung der nützlichen Darmbakterien durch geeignete Zusatzstoffe ist ein weiteres Sondergebiet dieses Problems, das noch in Verbindung mit einem Biologen besonders bearbeitet werden soll.

Versuchs-Resultate.

A. Herstellung der Oxydationsprodukte.

Für die Versuche wurden aus Rohstoffgründen hydrierte Gatsche von Braunkohlen und Erdöl (Brabag, Nerag, Lützkendorf) oxydiert auf ein spez. Gewicht von $d_{20} = 0,875 - 0,900$, bis möglichst alle Kohlenwasserstoffe umgesetzt waren; die S.Z. schwankten zwischen

-3-

70 - 100, die Verseifungszahlen zwischen 175-225; die Esterzahl also 100-125; d.h. mehr als 50 % der Carbonsäuren sind innere Ester der Fettsäuren, die ähnlich verdaulich sein dürften wie die Fettsäureanhydride, die bekanntlich ebensogut verdaulich sind wie die Glycerinester; die kleinere Hälfte sind freie Fettsäuren, die ebenfalls ohne Schaden vom Tiermagen umgesetzt werden. Daneben sind noch Alkohole, Aldehyde, Ketone, Dikarbonsäuren und Kondensationsprodukte dieser Körper miteinander vorhanden, über deren Eigenschaften oder Wirkung auf den Tierkörper keinerlei Material vorliegt. Das fertige Oxydationsprodukt ist ein hellgelbes wachsartiges Produkt von saurem Geruch, Schmelzpunkt ca. 38-40°.

B. Herstellung der Futteremulsion:

1.) N-frei. Das Produkt wird geschmolzen; 1000 Tl. des Produktes werden mit 100 g Trinatriumphosphat oder 50 g Trinatriumphosphat + 30 Soda, gelöst mit Wasser auf 200 g teilverseift.

2.) Auf 1000 Tl. des Produktes werden statt Soda 30 g Hexamethylentetramin neben Trinatriumphosphat oder Ammoniumphosphat verwendet.

3.) Auf 1000 Tl. wie oben teilverseiften Produktes kommen noch 100 - 150 Tl. eines Kondensationsproduktes aus 100 Tl. Oxygat 50 400 Harnstoff und 400 Formaldehyd. Letzteres Produkt wirkt auch als Schutzkolloid.

4.) Als weitere Schutzkolloide können verwendet werden Rübensäfte, Stärkelösungen, geriebener Kartoffelbrei; ferner können Fressalzvermischungen aus den bekannten aromatischen Kräutern, Steinklee, Schafgarbe, Lavendel, Sellerieblättern, sowie Amide, wie para Amidobenzoesäure als bakterienförderndes Vitamin sowie fettsäurealiphatische Amide als kationaktive saure Emulgatoren, letztere in sehr geringen Mengen zugesetzt werden.

Diese N-haltigen Zusatzstoffe lassen sich alle auf Basis Oxydationsprodukte herstellen. Diese Emulsionen sind mit heissem Wasser in beliebiger Weise zu verdünnen, emulgieren sich auf dem Grünfutter schnell und haften in feiner Verteilung daran. Für die Einsauerung von Grünfutter werden die Oxydationsprodukte unverändert, nur teilverseift angewandt, die noch darin enthaltenen niederen Fettsäuren sind nur nützlich. Für die Herstellung von Mastfuttermitteln wurden durch eine kurze Destillation im Vakuum und Wasserbad die stark riechenden wasserlöslichen Anteile abdestilliert.

Konservierungsversuche mit Runkel und Futterrübenschnitzel.

Infolge der vorgeschrittenen Jahreszeit standen nur noch Rüben für die Einsäurungsversuche zur Verfügung. Diese sind bekanntlich sehr schwer einzusauern, da sie beim geringsten Luftzutritt verderben. Die Rüben werden feingeschnitzelt, in dem ablaufenden Saft das teilverseifte Oxydationsprodukt, meist 1 %, aber auch bis zu 4 %, emulgiert und der Saft dann wieder unter die Schnitzel gemischt und die Mischung in Konservengläser eingepresst. Um schnell resultate zu erhalten, wurde eine Versuchsreihe offenstehen lassen.

Konservierungsversuche, angesetzt am 17.10.1943 ergab bei der Nachprüfung am 17.1. und 6.2.1944 folgenden Befund:

A. Konservengläser mit Papier zugebunden

| | Zusätze | Befund 17.1. | 6.2. |
|---|---|---|---|
| Blindprobe Runkelrübenschnitze | 0 | durch und durch zersetzt, fauliger Geruch | vollkommene Zersetzung, Fäulnis |
| Blindprobe | Milchsäure roh 5 % | Viel Schimmelpilze, Zersetzung bis zum Boden des Gefässes | " |
| Vers. I | 1 % Kond.Prod. Formaldehyd-Oxy-Gatsch 1,5% Oxy-Gatsch 0,890 | keine Schimmelbildung, keine Zersetzung. | etwa 3 Flecke mit Schimmel, sonst gut |
| Vers.II | 1% K ondens.Prod. 1,5% Oxyd.Messel-paraffin 0,900 | keine Schimmelbildung, keine Zersetzg. | etwas Schimmel, sonst gut |
| Vers.III | =I, jedoch Oxygatsch 0,930. | keine Schimmelbildung, keine Zersetzung | keine Zersetzung, etwa 1 cm tief dunklere Färbung |

3 Weitere Proben, angesetzt am 31.10.1943 zeigten am 31.12. folgendes Bild: Die Proben waren offenstehen gelassen.

| | Zusätze | 31.12. | 31.1. |
|---|---|---|---|
| Blindprobe | kein Zusatz | viel Schimmel, starke Zersetzung | ganz zersetzt, riecht nach faulem Käse |
| Probe A | 0,2% Ameisensäure | Schimmel und fauliger Geruch; auf 1/3 von oben her zersetzt. | bis auf 1/5 zersetzt, fauliger Geruch |
| Probe B | 2% Oxy-Gatsch mit Triphosphat teilverseift, | auf der Oberfläche mehrere Schimmelkolonien, sonst gut, | Schimmelkolonie über ganze Oberfläche verbreitet, ca.1 cm tief verfärbt, |

Während die vorstehenden Versuche auf dem Hofe meines Vaters durchgeführt wurden, habe ich mir zur weiteren Prüfung Runkelrüben nach hier mitgebracht und am 8.11.43 folgende Versuche in Pulverflaschen unter Paraffinverschluss angesetzt. Auch bei diesen Versuchen wurde das Oxydationsprodukt im Saft der Runkelrübenschnitzel gelöst.

| XI.1943 | Zusätze | Befund 8.II.1944 |
|---|---|---|
| a) Blindversuch 1000 g Schnitzel | | Äusserlich keine Veränderung. |
| b) 1000 g Schnitzel (325 Saft) | +8g Ameisensäure in Saft gelöst | kein Schimmel |
| c) 1000 g Schnitzel (360 Saft) | + 2 % Emulgate. Oxygatsch 0,892 mit Harnst.Kond.Prod. | " |
| d) 1000 g Schnitzel (250 Saft) | + 4% Emulgierter Oxygatsch wie C | " |
| e) 1000 g Schnitzel (297 Saft) | 2% Emulgierter Oxygatsch mit Triphosphat + Harnstoff teilversäift | " |
| f) 1000 g Schnitzel (302 Saft) | 2% mit Harnstoff 120° teilverseifter Oxygatsch-Harnst.Formaldehyd-Oxygatsch-Kond.Prod. | " |

Ein Öffnen der Fläschchen zwecks Nachschau ist bis jetzt unterblieben, da eine solche stets zu Neuinfektionen Anlass gibt. Die Proben sollen nach 6 Monaten analysiert werden.

Die Befunde zeigen bis jetzt einwandfrei, dass den Oxydationsprodukten eine sehr gute konservierende Wirkung auf wasserreichem Grünfutter zukommt, wobei z.Zt. noch nicht entschieden werden kann, ob diese Wirkung dem Säurecharakter eigentümlich ist oder ob überhaupt desinfizierende Eigenschaft vorliegt.

Diese konservierende Wirkung der Oxydationsprodukte auf stark wasserhaltige Pflanzenmassen bekommt evt. dann eine hohe wirtschaftliche Bedeutung, wenn die Oxydationsprodukte auch als Nährstoffe ausgenützt werden können, d.h. eine bedeutende Nährwertaufbesserung der daran armen Grünfuttermassen erzielt wird. Die seither verwendeten sauren Bestandteile für Grünfuttersilierung, vor allem Ameisensäure, sind ja für die Tierfütterung unbrauchbar, also stellen in Wahrheit einen teureren Ballast dar; wenn man bedenkt, dass 100 kg Grünfuttermasse lediglich einen Wert von 75 - 100 Pfg. darstellt und zur Konservierung 0,2 % Ameisensäure mit ca. 15 Pfg. verbraucht werden, also eine Verteuerung der Futtermittel von rund 15 - 20 % bedeutet ohne dass dafür ausser der Konservierung Gegenwerte ausgetauscht

werden, so erhielt man das erste Produkt, das ein gleichmäßiges Aussehen besitzt, [illegible] Verdickungsmittel benötigt.

Fütterungsversuche.

Ich habe daher an Kühe verschiedene Fütterungsversuche angestellt, [illegible] ganz geringen Mengen da bei einem so unbekannten Tech[illegible] Produkt das Risiko sehr groß war. Dann wurde zunächst das [illegible] Wasser emulgierte Produkt in Haferschrot und Gerstenschrot ein[illegible] mischt und diesen den Tieren gegeben. Kartoffeln und Rüben nahmen das Produkt auf. Wussten nur davon, wenn kein anderes Futter gleichzeitig aufgehoben wurde. Tiere waren nicht zur Futteraufnahme zu bewegen. Bei Kühen und Kälbern fressen einzelne davon, andere rührten es nicht an, die Scheuche verhielten sich Endlich. Durch Variation der Emulgierung, Verdünnung, Zusatz von aromatischen pflanzlichen Süßen wurde ein Fortschritt erzielt; vor allem konnte beobachtet werden, dass die Tiere sich schnell an das neue Produkt gewöhnten.

Ich ging nun dazu über, kurz fortlaufende Fütterungsversuche bei [illegible] Kühen mit Mengen von 100 - 200 g je Tag und Tier durchzuführen, indem das vorgenannte Rübenschnitzel, bestehend aus gehäckselten Runkeln, Heu und Kalkstickstoffkalk mit dem Oxydationsprodukt emulgiert in Rübensaft, in Verhältnis von 1 - 2 % versetzt wurde. Das Futter wurde jedes mal ausnahmslos aufgenommen; nachteilige Folgen waren nicht zu bemerken. Ebenso wurde Mastschweinen von dem Produkt in das Breifutter, bestehend aus gekochten Kartoffeln, Runkeln und Kleie zugegeben, ebenfalls 1 - 2 %; auch dabei wurde gute Aufnahme und keine nachteiligen Folgen festgestellt. Bei den Rüben wurde nur die Zusatzmenge langsam soweit erhöht, dass 100 g Oxydationsprodukt je Futterzeit, also 200 g/Tag kurzzeitig am Samstag und Sonntag, gegeben wurde; auch das wurde anstandslos verdaut und vertragen.

Nachdem so Klarheit darüber geschaffen war, dass das Oxydationsprodukt aufgenommen wurde und nicht schädlich war, versuchte ich den Nachweis zu erbringen, ob das Produkt von den Tieren auch rationell in menschliche Nahrungsmittel umgewandelt werden kann.

Bis jetzt habe ich 3 Fütterungsversuche mit je 10 kg emulgierten Oxydationsprodukt angesetzt, bei 4 Milchkühen; ein 4. läuft soeben an. Es wurde jeweils 100 kg Oxydationsprodukt je Kuh entsprechend etwa 60 g Fett in das Trinkfutter gemischt, bestehend aus einer heissen "Suppe" aus gekochten Kartoffeln, Rüben unter Zusatz von Kleie. Die Kühe frassen das Gemisch ohne Anstand. Es wurde nun von mir jeweils Samstags und Sonntags sowohl die Milchmenge als auch der Fettgehalt kontrolliert. Beim ersten Versuch konnte eine ins Gewicht fallende Veränderung der Milchleistung nicht festgestellt werden, allerdings fiel die Leistung auch nicht ab, obwohl sämtliche Kühe trächtig waren, also langsam in der Leistung zurückgehen müssten. Was man aber nach etwa 14 Tagen bemerkte, war die Erhöhung der Fettmenge; eine Durchschnittsprobe ergab 4,0 % Fett, das Monatsmittel vom vorvergangenen Monat lag bei 3,4 %, im letzten Monat 3,1 %; es war also deutlich eine Erhöhung im Fettgehalt festzustellen. Es muss darauf verwiesen werden, dass sowohl Milchleistung wie Fettgehalt stark streuen in Abhängigkeit von der Jahreszeit, Trächtigkeit und Milchleistung.

-7-

Beim zweiten Versuch im Januar wurden Milchleistung und Fettgehalt kontrolliert, dabei war die tägliche Milchleistung bei zwei Kühen gegen den Monat November von 1,6 Ltr. sogar angestiegen und gegen den ersten Versuch (der auch eine geringe Verbesserung gebracht hatte), um 1,5 Ltr. Die Fettmenge betrug im Durchschnitt 3,6. Dazwischen wurden 3 Tage mit der Zufütterung ausgesetzt, wobei der Fettgehalt auf 3,5 % abfiel und im dritten Versuch im Februar wieder auf 3,87 anstieg (Durchschnitt im Februar 1943 ~ 3,3 %). Die Milchmenge war wieder konstant geblieben, obwohl inzwischen eine Kuh auf 6 Wochen ans Kalben herangekommen war. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen, aber es steht schon jetzt fest, dass durch die Zufütterung der 100 g Oxydationsprodukt je Kuh eine Erhöhung des Fettgehaltes um 0,4 ~ 0,5 % erreicht werden; das waren bei den geprüften Kühen und einer Durchschnittsleistung von 24 Ltr. Milch rund 120 g Fett/Tag; da ausserdem eine Milchmehrleistung von vorsichtig geschätzt mindestens 1,5 Ltr. - 2 Ltr./Tag erzielt wurde, mit einem Gesamtfettgehalt von ~ 60 g, so wurden insgesamt ca. 180 g Fett mehr erzeugt. Die verwendeten 400 g Emulsionsgemisch entsprachen ca. 320 g Rohfett ~ 300 g Reinfett; daraus würde sich ein Verwertungsgrad von 60 % errechnen.

Weitere kurzdauernde Fütterungsversuche mit höherem Gehalt bis 400 g Emulsionsgemisch je Tag und Kuh, 200 g je Tag und Schwein und 100 kg Gewicht, 20 g je Tag und Kaninchen ergaben die vollkommene Unschädlichkeit des Emulsionsgemisches für den Tierorganismus; die Fütterungsversuche laufen jetzt schon rund 5 Monate. Inzwischen wurden auch Futterformen hergestellt, die bis zu 18 % des Emulsionsgemisches enthielten, also einen Fettgehalt etwa wie die Sojabohne aufweisen und trotzdem von den Tieren gerne aufgenommen und verdaut werden. Es handelt sich um fetthaltiges Trockendauerfutter.

1.) Fetthaltige Trockenschnitzel aus Runkeln und Futterrüben.
Die Runkeln werden feingeschnitzelt, im abgelaufenen Saft ca. 3 % des Emulsionsgemisches emulgiert, unter die Schnitzel gemischt und diese getrocknet. Aus 100 kg Schnitzel entstehen ca. 18-20 kg Trockenschnitzel; diese haben bei 3 % Zusatz ca. 16-18 % Fettgemisch. Die Verteilung des Produktes ist sehr gut, Farbe und Geruch überdecken die Tiere fressen die Trockenschnitzel trotz des hohen Gehaltes an Fettprodukt mit Vorliebe. Es ist beabsichtigt, einige 100 kg davon herzustellen für Fütterungsversuche.

2.) Dauerware aus Dürrfutter (Heu).
Klee, Heu, Wiesenheu, auch Stroharten werden fein gehäckselt, dann gemahlen oder besser zwischen Walzen zerquetscht. Aus Futterrüben oder gekochten Kartoffeln wird eine breiige Suppe heiss angerührt, das Emulsionsgemisch ca. 5 -25 % vom Heugewicht darunter gemischt, die Mischung unter das zerkleinerte Heu gemischt; es zieht schnell auf, sodass eine fast trockene krümelige Masse entsteht, die bei geringen Zusätzen kaum nachgetrocknet werden muss. Der Fettgehalt liegt bei 5 - 15 % und kann durch Zusatz N-haltiger Substanzen abgewandelt werden. Es dürfte ein sehr guter Ersatz für die verschiedenen ausländischen Pressrückstände werden. Auch davon sollen einige 100 kg hergestellt werden.

-8-

## Zusammenfassung und Ausblick.

Es wurde gezeigt, dass ein technisch und wirtschaftlich vorteilhaft herzustellendes rohes Oxydationsgemisch aliphatischer Kohlenwasserstoffe als fetthaltiger Tierfuttermittel eingesetzt werden kann.

1) Das Produkt kann als Konservierungsmittel bei der Einsäuerung (Silierung) wasserreicher Grünfuttermassen verwendet werden und erhöht gleichzeitig deren Führwert (im Gegensatz zu allen anderen Silagezusätzen).

2) Das Produkt kann zur Nährwertverbesserung von nährstoffarmen Raufuttermassen Verwendung finden, wobei hochwertigere Trockenfutterqualitäten entsteht mit bis zu 20 % Fettanteil.

3) Die neue Kombination der oxydierten Kohlenwasserstoffe mit dem gebundenen Stickstoff eröffnet die Möglichkeit, auch stickstoffhaltige Austauschprodukte für das fehlende Futtereiweiss in wirtschaftlicher Konkurrenz mit den Naturreiweissprodukten herzustellen.

4) Es wurde durch Fütterungsversuche im eigenerlichen Betriebe der Nachweis erbracht, dass die Oxydationsprodukte auch in Kombination mit einer Anzahl N-haltiger Substanzen für den Tierorganismus ohne Schaden ertragen wird.

5) Es wurde bei Milchkühen mit grösster Wahrscheinlichkeit eine Verwertung der verfütterten Oxydationsprodukte in Richtung erhöhter Fett- und Milchleistung festgestellt.

Abgeschlossen am 25.2.1944.

gez. Pfirrmann

HOCHDRUCKVERSUCHE
Lu 558

18. Oktober 1942 De/Fe

1180

## Klopffestigkeit von Fliegerkraftstoffen.

Die wichtigste Eigenschaft, die von einem Fliegerbenzin gefordert wird, ist eine hohe Klopffestigkeit. Als Maß für die Klopffestigkeit eines Kraftstoffes gibt man im allgemeinen die Oktanzahl an, die am I.G.-Prüfmotor oder am CFR-Motor bestimmt wird, indem man das Verdichtungsverhältnis des Motors so lange steigert, bis der Kraftstoff klopft.

Die Oktanzahlen der für Flugbenzine wichtigsten Kohlenwasserstoffe sind in Abb. 1 über ihrem Siedepunkt aufgetragen. Während bei den Isoparaffinen auch die höher siedenden noch eine gleichbleibende Oktanzahl aufweisen, nimmt die Klopffestigkeit bei den Aromaten mit aufsteigender Reihe sogar noch zu. Dagegen sind bei den n-Paraffinen, den Olefinen und den Naphtenen nur die unter 100° siedenden Glieder klopffest, die über 100° fallen dann stark ab. Fliegerbenzine, die vorwiegend naphtenisch und paraffinisch zusammengesetzt sind, müssen daher verhältnismäßig tief abgeschnitten werden, um noch eine genügende Oktanzahl zu erreichen ( Abb. 2 ). Demgegenüber können Aromatenbenzine mit steigendem Siedepunkt in ihrer Klopffestigkeit sogar zunehmen, was sich dadurch erklärt, daß sie in ihrem unteren Bereich die klopffesteren Paraffine und Naphtene enthalten, im oberen Bereich dagegen hauptsächlich aus den klopffesten Aromaten bestehen.

Die Aromaten unter sich unterscheiden sich nicht nur in ihrer Klopffestigkeit, sondern auch in ihrem Mischverhalten. Während z. B. Reinbenzol nach seiner Motor-Oktanzahl (über 100) besser bewertet wird als Diäthylbenzol (95), erscheint z.B. Diäthylbenzol nach dem errechneten Mischwert, insbesondere in kleineren Konzentrationen, wesentlich klopffester ( Abb. 3 ). Auch im Flugmotor ist Diäthylbenzol besser als Reinbenzol.

Die ( anzahl hat für die Weiterentwicklung der Kraftstoffe ohne Zweifel wertvolle Dienste geleistet; in den letzten Jahren hat es sich jedoch gezeigt, daß sie für die Beurteilung des Klopfverhaltens von Fliegerkraftstoffen, insbesondere der Hochleistungskraftstoffe, nicht mehr genügt. Da die Oktanzahlbestimmung bei Hochleistungskraftstoffen sehr stark abhängig ist von der Konstruktion und auch von den gewählten Betriebsbedingungen des Motors, mußte man für ihre Beurteilung dazu übergehen, die Betriebsverhältnisse des Prüfmotors möglichst denen des Flugmotors in der Praxis anzupassen. Hochleistungskraftstoffe werden deshalb in der Weise geprüft, daß man bei verschiedenen Kraftstoff-Luftverhältnissen den an der Klopfgrenze erreichbaren Ladedruck nach dem DVL-Verfahren feststellt und so ein direktes Maß für die Leistung erhält.

Dieses für die Beurteilung der Aromaten z.Zt. unentbehrliche Meßverfahren wird auch bei aromatenfreien Benzinen angewandt, wenn eine zuverlässigere Wertung als die Oktanzahl gefordert wird, z.B. bei der motorischen Prüfung von Leichtbenzinen (Endpunkt ca. 110°), die wir als Komponente für Hochleistungskraftstoffe

aus verschiedenen Rohstoffen technisch hergestellt haben. Aus Abb. 4 geht hervor, daß das vorwiegend naphtenische Leichtbenzin aus Steinkohle eine höherliegende Überladekurve ergibt als das isoparaffinische aus höheren Alkoholen, obwohl die Grundoktanzahl dieser beiden Benzine nach der Motormethode die gleiche und die Bleiempfindlichkeit des Steinkohlenbenzins nach der Motormethode geringer als die des Alkoholbenzins ist.

Auch die bei der Oktanzahlbestimmung festgestellte geringe Bleiempfindlichkeit der Aromaten entspricht nicht dem Verhalten im Flugmotor. Die Prüfung im Überlademotor zeigt, daß die Erhöhung des Nutzdruckes mit steigendem Bleitetraäthylgehalt bei aromatenhaltigen Kraftstoffen im Kraftstoff-Überschußgebiet sogar wesentlich größer ist als bei isoparaffinischen Brennstoffen ( Abb. 5 ).

Die Abb. 6 gibt einen Vergleich der mit Isooktan und einigen reinen Aromaten erzielbaren Leistung. Die höheren wasserstoffreicheren Aromaten zeigen im allgemeinen eine bessere Überladekurve als Benzol. Symmetrie der Substitution sowie Verzweigung und bis zu einem gewissen Grade Länge der Seitenketten wirken sich günstig aus, sodaß z.B. Äthylpropyl-, Diäthylbenzol, Monoäthylbenzol, p- und m-Xylol sowie Toluol besser, dagegen o-Xylol schlechter als Benzol bewertet werden. Systematische Überladeversuche am BMW 132-Einzylindermotor mit verschiedenen technischen Aromaten in Mischung mit paraffinischem Benzin (Oktanzahl 42) haben gezeigt, daß die Gemische mit solchen höheren Aromaten sowohl bei fetter als auch bei magerer Einstellung eine Mehrleistung bis zu 20 % und darüber gegenüber der Mischung mit Reinbenzol ergeben.

Mit den Aromaten erreicht man bei Brennstoffüberschuß wesentlich höhere Motorleistungen als mit Isooktan, die heute praktisch noch nicht ausgenutzt werden können. Auch bei Luftüberschuß liegen die Überladekurven der meisten höheren Aromaten über dem Isooktan, während Benzol etwas darunter liegt ( Abb. 6 ). Die Überladekurven der Aromaten, die in den technisch hergestellten Aromatisierungs- und DHD-Benzinen enthalten sind, liegen nahezu so wie die des Toluols.

Damit steht im Zusammenhang, daß mit Aromatenkraftstoffen eine wesentliche Erhöhung der Leistung im Flugmotor erzielbar ist, falls es durch die Konstruktion der Flugmotoren gelingt, die Ladelufttemperatur sowie Zylinder- und Kolbentemperatur zu senken und damit der größeren Temperaturempfindlichkeit der Aromaten Rechnung zu tragen. Andere Wege, die durch Änderung des Arbeitsverfahrens zu flacheren Überladekurven führen, z.B. besondere Lenkung der Einspritzung oder andersartige Einleitung der Zündung seien hier nur angedeutet.

Von besonderer Wichtigkeit ist auch das Verhalten der Kraftstoffe im Dauerbetrieb. In dieser Hinsicht verhalten sich die höheren Aromaten in größeren Konzentrationen günstiger als Fliegerbenzol, dessen Verwendung zu frühzeitigem Ringstecken führen kann. Probeläufe in Vollmotoren mit Hochleistungskraftstoffen, die 40-50% Aromaten enthielten, verliefen einwandfrei ohne Ringstecken.

In Abb. 7 sind die Überladekurven für die technisch verwendeten Hochleistungskraftstoffe dargestellt. Zum Vergleich ist die Klopfgrenzkurve für Fliegerbenzin vom Typ Oktanzahl 87 (B4) angegeben, das ja heute noch mengenmäßig am meisten verwendet wird. Die Hochleistungskraftstoffe $C_3$ und $C_2$ sind Gemische aus 20 Volum-% Isooktan und 80 % eines Aromatisierungs- bezw. DHD-Benzins mit 50 Volum-% Aromaten. Ihr Aromatengehalt beträgt also 40%. Der Unterschied in ihren Überladekurven ist in der Hauptsache auf das bessere Restbenzin im DHD-Benzin zurückzuführen. Ein Vergleich mit den im Ausland gebräuchlichen Fliegerbenzinen vom Typ Oktanzahl 100, wie sie von der englischen Luftwaffe verwendet werden und die etwa unserem $C_1$-Benzin entsprechen, ergibt, daß sich die Aromatenkraftstoffe im Luftüberschußgebiet zum Teil etwa wie das isoparaffinische $C_1$-Benzin verhalten, zum Teil aber die Überladekurven mehr als 2 at höher liegen. Im Brennstoffüberschußgebiet werden mit den Aromatenbenzinen durchweg höhere Leistungen erzielt.

gez. Dehn.

## Oktanzahlen und Siedepunkte von verschiedenen Kohlenwasserstoffen

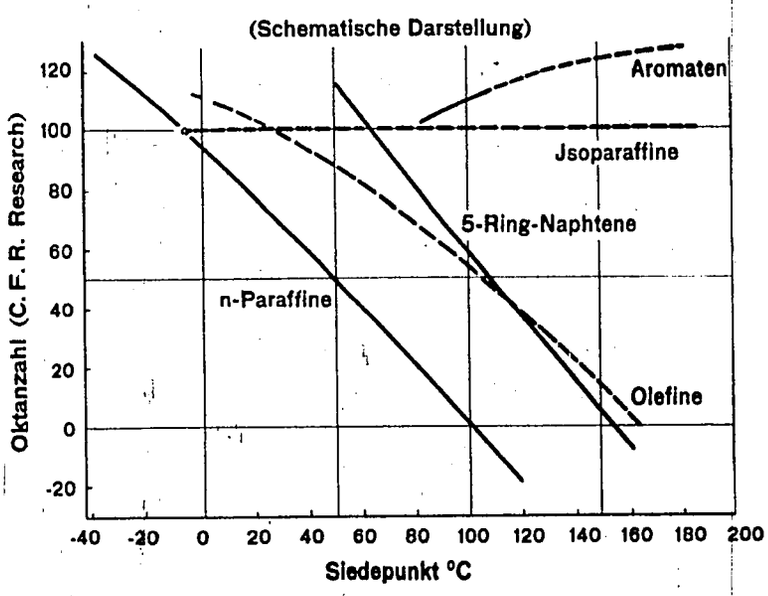



Abbildung 1.

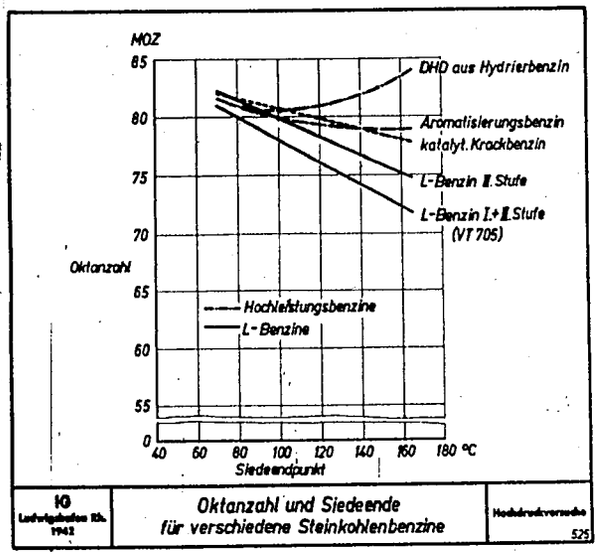



Abbildung 2.

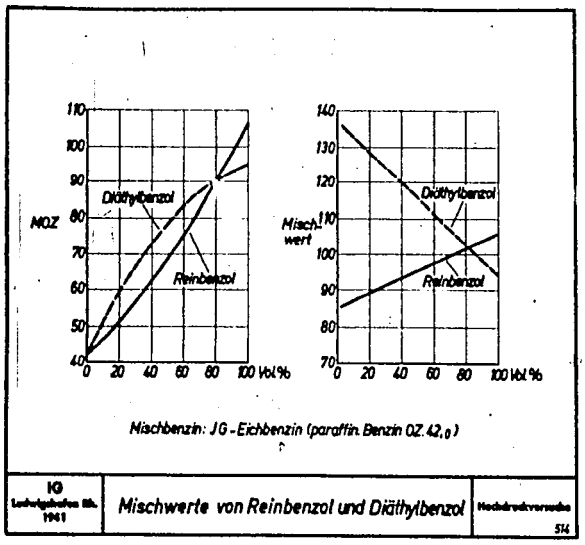



Abbildung 3.

Abbildung 4.

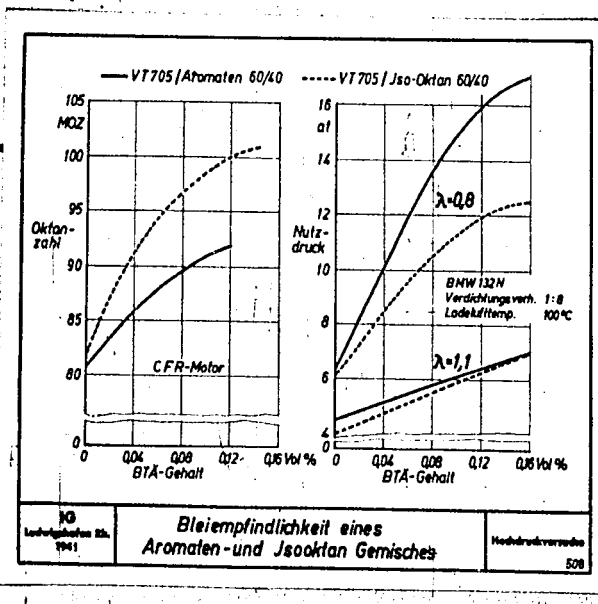



Abbildung 5.

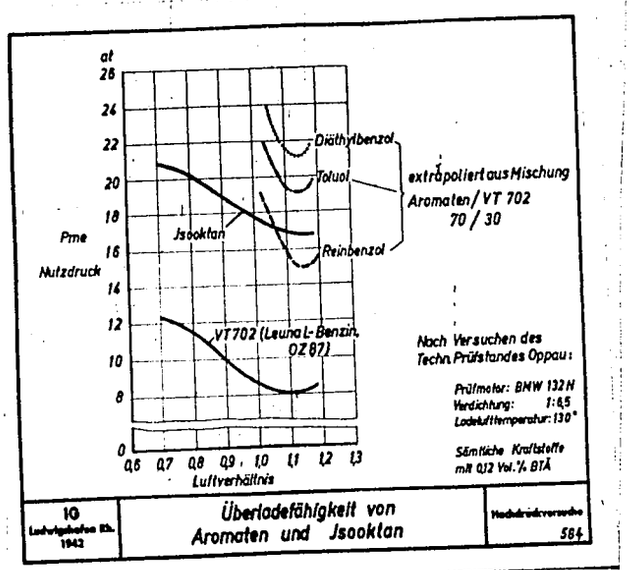



Abbildung 6.

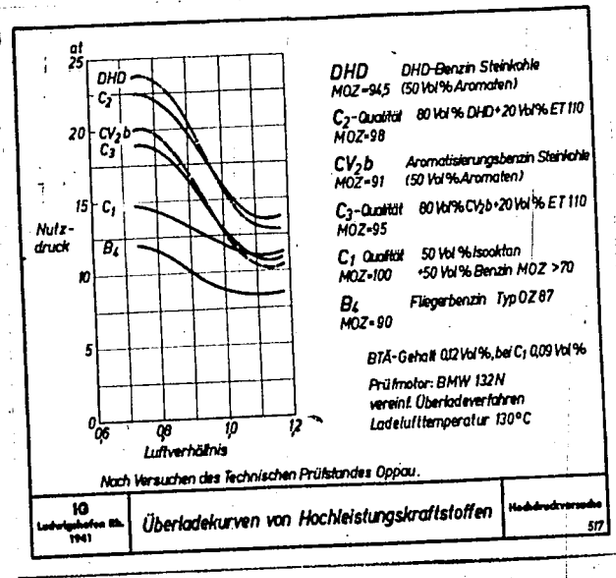



Abbildung 7.

Hochdruckversuche Lu 906.
Dr. Bü./E

Ludwigshafen/Rh. den 17 Oktober 1942

H. Rochlitz

## Herstellung und Verwendung von Alkylbenzol.

Unter Kybol (Alkylbenzol) sind Dialkylbenzole, insbesondere Diäthylbenzol zu verstehen, die motorisch wertvolle Eigenschaften besitzen und als Zusätze zur Erzeugung von Hochleistungskraftstoffen dienen. Das Kybol wird zweckmäßig in einer Menge von etwa 10 bis 20 % zu Fliegerbenzin oder DHD-Benzin zugesetzt, wobei nach dem Überladeverfahren Kurven erreicht werden, die günstiger liegen als die mit der gleichen Menge Isooktan erzielten

Die von dem Hochleistungskraftstoff geforderten motorischen Eigenschaften werden von dem Kybol insbesondere hinsichtlich des Verhaltens beim Dauerlauf und bei Verwendung von höheren Gemischtemperaturen erfüllt. Bei der Verwendung dieser Treibstoffe in wassergekühlten Motoren muß die Schmierölverdünnung beachtet werden, die bei diesen Motoren durch hochsiedende Treibstoffe eintritt. Aus diesen Gründen soll der Zusatz zunächst nicht über 10 % gesteigert werden und die höher siedenden Kybole, insbesondere das Äthylpropylbenzol, das sich motorisch wegen seiner guten Überladekurve noch günstiger verhält, sollen zunächst noch nicht eingesetzt werden.

Die Alkylierung von Äthylen mit Benzol geschieht am zweckmäßigsten mit Aluminiumchlorid als Katalysator. Falls die Möglichkeit zur Herstellung von Äthylpropylbenzol oder anderen Kybolen mit Hilfe von Propylen oder Butylen besteht, können sowohl mit Aluminiumchlorid als auch mit Schwefelsäure als Katalysator brauchbare Alkalbenzole hergestellt werden.

Unter Berücksichtigung des günstigen motorischen Verhaltens der Kybole einerseits und der Dringlichkeit der Beschaffung von Hochleistungstreibstoffen andererseits, wurde zunächst die Herstellung von Diäthylbenzol in die Wege geleitet, da das bei der Äthylbenzolerzeugung nebenher anfallende Diäthylbenzol, das in der normalen Fabrikation durch Umalkylierung wieder in Monoäthylbenzol umgewandelt wird, direkt für den gedachten Zweck abgezogen werden kann. Aus diesem Grunde wurde die Kybolerzeugung mit der Äthylbenzolherstellung gekuppelt und die erste größere Erzeugungsstätte in die Chemischen Werke Hüls verlegt, weil Hüls genügend Hydrierabgase für die Äthylenherstellung erhalten kann. Weiter waren in Hüls für die Äthylenherstellung Reserveaggregate vorhanden, die zunächst für die Herstellung von Diäthylbenzol ausgenutzt werden können, so daß die Fabrikation von etwa 20 000 Jato in einiger Zeit aufgenommen werden kann. Ebenso wurde in den Äthylbenzolanlagen Ludwigshafen

und Schkopau Kybol hergestellt und bereits 2 000 to gewonnen. Eine weitere selbständige Kybolanlage ist bei den Hermann-Göring-Werken in Watenstedt für die Erzeugung von 30 000 to geplant, wobei das Äthylen sowie das Benzol aus dem Kokereigas gewonnen werden soll.

und Schkopau Kybol hergestellt und bereits 2 000 to gewonnen. Eine weitere selbständige Kybolanlage ist bei den Hermann-Göring-Werken in Watenstedt für die Erzeugung von 30 000 to geplant, wo[illegible]ylen sowie das Benzol aus dem Kokereigas gewonnen werden soll.

[redacted]h

[redacted]etrieb und [redacted]erwachung

von Alkaoid-Waschanlagen.

[redacted]

X 33

# Inhalt.


| | | |
|---|---|---|
| I. Arbeitsweise des Alkacid Waschverfahrens | Seite | 1 |
| II. Richtlinien für die Betriebsführung | " | 2 |
| A. Inbetriebnahme | " | 2 |
| B. Betrieb | " | 4 |
| C. Abstellungen | " | 8 |
| III. Untersuchungsmethoden für Alkacidlaugen | " | 10 |
| 1. Auskochung | " | 10 |
| 2. Gaswerte | " | 10 |
| 3. Absorptionswert | " | 11 |
| 4. Sättigungswert | " | 12 |
| 5. Korrosionsprobe | " | 13 |
| IV. Geruch und Giftigkeit des Schwefelwasserstoffs | " | 14 |
| V. Muster von Betriebsformularen | " | 15 |
| VI. Abbildungen | " | 18 |

Dr.Brs./Me.

1190

# R i c h t l i n i e n

## für den Betrieb und die Überwachung von Alkacid-Waschanlagen.

### I. Arbeitsweise des Alkacid Waschverfahrens.

Das Alkacid Verfahren ist ein Nassverfahren, welches die Entfernung von Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff und Kohlensäure aus Gasen mit Hilfe bestimmter Salzlösungen (sogenannter "Alkacid-Laugen") bewirkt, welche die Eigenschaft haben Schwefelwasserstoff bezw. Kohlensäure in der Kälte aufzunehmen und in der Hitze wieder unverändert abzugeben.

Die technische Durchführung dieses Verfahrens erfolgt dementsprechend in der Weise, dass Alkacid-Lauge zwischen einem Waschturm und einer Regenerierkolonne ("Austreiber", "Abtreiber", "Entgasungskolonne") in einem ständigen Kreislauf mit den folgenden Stufen geführt wird (Siehe Abbildung 3).

Die regenerierte Lauge (Frischlauge) tritt zuerst oben in den Waschturm ein, durchläuft diesen -im Gegenstrom zu den zu reinigenden Gasen- von oben nach unten und belädt sich hierbei mit dem Schwefelwasserstoff bezw. der Kohlensäure. Die so gesättigte Lauge wird alsdann mit einer Pumpe durch einen Wärmeaustauscher auf die Regenerierkolonne gehoben.

In dem Wärmeaustauscher wird die gesättigte Lauge von der den umgekehrten Weg zurücklegenden regenerierten Lauge aufgewärmt, wobei sich letztere weitgehend abkühlt.

Die gesättigte vorgewärmte Lauge durchläuft die Regenerierkolonne von oben nach unten, wärmt sich immer weiter auf und wird schliesslich in einem im untersten Teil der Regenerierkolonne angeordneten Kocher noch ausgekocht. Unter der Einwirkung der erhöhten Temperatur und der von unten nach oben aufsteigenden Wasserdämpfe, werden in der Regenerierkolonne die zuvor im Waschturm aufgenommenen Gase aus der Lauge wieder ausgetrieben und entweichen mit Wasserdämpfen vermischt aus dem oberen Teil der Kolonne.

Die ausgegaste, regenerierte Lauge läuft heiss einer zweiten Pumpe zu. Diese fördert die Lauge über den Wärmeaustauscher und einen Laugekühler wieder auf den Waschturm und der Laugekreislauf beginnt von neuem.

Erfolgt eine Weiterverarbeitung der ausgetriebenen Gase, was bei Schwefelwasserstoffgasen meist der Fall ist, so werden die Austreibergase zuvor in einem Gaskühler unter Niederschlagung des Wasserdampfes auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt.

## II. Richtlinien für die Betriebsführung.

Störungen werden vermieden und ein ruhiger Betrieb wird erzielt, wenn bei der technischen Durchführung des Alkacid-Waschverfahrens die folgenden Gesichtspunkte beachtet werden:

### A. Inbetriebnahme.

1. Sämtliche Teile der Anlage sind vor der Inbetriebnahme auf vollkommene Dichtigkeit zu bringen.

   Besonders bei Undichtigkeiten in den Lauge führenden Leitungen und Apparaten können durch den Verlust von Lauge grosse Werte verloren gehen.

   Beim Auswaschen von Schwefelwasserstoff muss die Apparatur auch wegen der grossen Giftigkeit der Schwefelwasserstoffgase vollkommen gasdicht sein (vergleiche hierzu die anliegende Tabelle über die Giftigkeit von Schwefelwasserstoff und die Kopie der in den Leunaer Schwefelwasserstoff-Betrieben ausgehängten Warnungstafel).

   Es empfiehlt sich, zur Prüfung auf Dichtigkeit bezw. zum Nachdichten die Apparatur vor der Inbetriebnahme mit Wasser zur Probe zu fahren, und hierbei müssen spätestens die Verteilerböden in Waschturm und Kolonne genau eingestellt werden (gleichmässige Laugeverteilung ist die Voraussetzung für den Waschеffekt!).

   Bestehen Apparateteile aus Aluminium, so fügt man dem Wasser je cbm ein Liter konzentrierte Wasserglaslösung zu, weil das Aluminium durch die Behandlung mit Wasserglas besonders korrosionsfest wird.

2. Das Einfüllen frischer oder regenerierter Lauge kann nach sorgfältigem Entleeren sämtlichen Wassers in die noch Luft enthaltende Apparatur erfolgen, wenn sämtliche Teile (Kolonne, Wärmeaustauscher) kalt sind.

Man pumpt die Lauge solange um, bis sämtliche Luft aus den Lauge führenden Teilen verdrängt ist, was durch Entlüftung an geeigneten Stellen unterstützt wird.

Man füllt soviel Lauge ein, dass bei gefahrenem Kreislauf die Lauge in der Kolonne etwa handbreit über dem Röhrenausgang des Kochers und im Waschturmsumpf bezw. in der Waschturmvorlage etwa die halbe Höhe vom Höchststand einnimmt.

Bei abgestelltem Kreislauf stellen sich höhere Laugestände ein, weil auf den Raschigringen des Waschturms und der Kolonne gewisse Laugemengen unterwegs sind. Erfahrungsgemäss sind während des Betriebes auf Raschigringen folgende Laugemengen ausgebreitet:

35 Liter Alkacidlauge auf 1 cbm 25 x 25 x 3 mm Ringe
25 Liter Alkacidlauge auf 1 cbm 60 x 60 x 8 mm Ringe.

3. Beim Verdrängen der Luft aus der Apparatur ist zu beachten, dass regenerierte Lauge Kohlensäure begierig aufnimmt und mit Kohlensäure gesättigte kalte Lauge nach längerem Stehen und besonders bei Kälte festes Salz abscheiden kann.

Wenn nicht kohlensäurefreies oder kohlensäurearmes Inertgas zur Verfügung steht, verfährt man z.B. so, dass man vor Einfüllen der Lauge den Waschturm mit Kohlensäuregas sauerstoffrei spült und hierauf die Kohlensäure mit irgendeinem Heizgas verdrängt. Aus der Kolonne kann man die Luft auch mit Dampf verdrängen.

4. Steht die Regenerierkolonne von einer früheren Betriebszeit her unter Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff, so darf das Einpumpen von regenerierter Lauge in die Kolonne nur dann erfolgen, wenn die Kolonne hochgeheizt ist.

In die kalte Kolonne gepumpte regenerierte Lauge würde sehr schnell Kohlensäure und Schwefelwasserstoff aufnehmen, sodass Unterdrucke in den Gasleitungen für Abtreibergas entstehen und zum Beispiel kleinere Gasometer eingesaugt werden könnten. 10 cbm regenerierte M-Lauge absorbieren zum Beispiel in kürzester Zeit etwa 300 cbm $H_2S$!

5. Das Hochheizen der Regenerierkolonne vom Kocher aus soll langsam erfolgen; starke Schläge im Kocher sollen vermieden werden.

6. Wenn die Regenerierkolonne auf die richtige Temperatur gekommen ist (im Sumpf etwa 100°), soll das Auskochen und Umpumpen der Lauge ohne Aufsättigung im Waschturm nicht unnötig lange fortgesetzt werden, weil die Lauge hierdurch immer schärfer abgetrieben wird und in diesem Zustand eher zu Angriffen auf Metalle neigt als weniger scharf abgetriebene Lauge.

7. Bei der erstmaligen Austreibung von frisch angelieferter Lauge muss man beachten, dass die Lauge von ihrer Herstellung her Blausäuregas enthalten kann, welches zunächst in Freiheit gesetzt wird.

## B. Betrieb.

1. Die richtigen Laugetemperaturen, gemessen in der Frischlauge vor Eintritt in den Waschturm sind für die:
Schwefelwasserstoff-Auswaschung: 20 - 25° C.
Kohlensäure-Auswaschung: 45 - 55° C.
Es soll verhindert werden, dass die Laugen längere Zeit auf sehr niedrige Temperaturen abgekühlt werden, weil gesättigte Laugen unterhalb 20° C Salze ausscheiden können.

2. Erfahrungsgemäss erzielt man die wirtschaftlichste Wiederbelebung der Lauge in der Regenerier-Kolonne, wenn man pro 1 Kubikmeter Lauge, A-Lauge oder M-Lauge, 100 - 120 kg Dampf aufwendet.
Bei dieser Arbeitsweise werden ausgetrieben:
Beladene A-Lauge auf Gaswert etwa 11
Beladene M-Lauge auf Gaswert etwa 14
Bei der Dik-Lauge, welche für die Feinreinigung der Gase von $H_2S$ benutzt wird und welche eine Sonderstellung einnimmt, liegt der Dampfverbrauch je nach den Betriebsbedingungen zwischen 100 bis 300 kg Dampf pro $m^3$ Lauge. Die Lauge wird hierbei auf 14 bis 3 Gaswerte ausgetrieben.

3. Von dem Dampf müssen zur Aufrechterhaltung der Konzentration der Lauge, welche 1,16 - 1,18 betragen soll, ein Teil als direkter Dampf und der andere Teil als indirekter Dampf in den Laugekocher eingebracht werden.
Erfahrungsgemäss werden jeweils etwa 50 kg indirekter

Dampf je $m^3$ Lauge benötigt, die Menge des direkten Dampfes schwankte je nach dem gesamten Dampfaufwand, etwa zwischen 50 und 250 kg je $m^3$ Lauge.

Durch entsprechende Verteilung von direktem und indirektem Dampf bei dampfgeheiztem Kocher oder entsprechendem Zulauf von Austreiber-Kondensatwasser und gegebenenfalls noch fremdem Kondensatwasser bei gasgeheiztem Kocher wird dafür gesorgt, dass die regenerierte Lauge einen Gehalt von 25-30% festen Salzes aufweist.

Diesem Salzgehalt entspricht ein spez. Gewicht der regenerierten Lauge von 1,16 bis 1,18. Man prüft das spez. Gewicht, indem man von Zeit zu Zeit regenerierte gekühlte Lauge abnimmt und spindelt.

Wird das spez. Gewicht der Lauge höher als 1.20 gehalten, so können sich aus gesättigten Laugen bei niederer Temperatur Salze abscheiden, welche man aber durch „Verdünntfahren" und „Heissfahren" wieder auflösen kann. Bei niedrigerem spez. Gewicht als 1,15 besteht die Gefahr, dass die heissen Laugen die aus Aluminium oder Silumin gebauten Anlageteile angreifen.

4. Man muss sich ebenso wie in der Destillationstechnik davor hüten, die Regenerierkolonne zu überlasten, weil sonst ein plötzliches Überreissen („Kotzen") der Kolonne eintritt, was meist zu Laugeverlusten führt.

Die Überreissgrenze wird durch die Grösse der Füllkörper, die Laugemenge und die Dampfmenge bestimmt. Erfahrungsgemäss besteht bei Regenerierkolonnen mit 35 mm Raschigringen als Füllung und einem Dampfaufwand von 120 kg Dampf/$m^3$ Lauge die Gefahr des Überreissens ab Belastungen von 24 $m^3$/h Lauge pro 1 $m^2$ Kolonnenquerschnitt. Wenn für die Regeneration pro 1 $m^3$ Lauge 300 kg Dampf aufgewendet werden, so soll die Kolonne nicht höher als mit 10 $m^3$/h Lauge pro 1 $m^2$ Kolonnenquerschnitt beaufschlagt werden.

Neu hergestellte Laugen zeigen gelegentlich kurze Zeit lang eine Neigung zum Schäumen. Wenn man das Schäumen durch schwächere Belastung der Apparatur nicht auf ein nicht störendes Mass zurückführen kann, so fügt man der Lauge am besten einige Male kleinere Mengen von höheren Alkoholen (z.B. 1 - 2 Liter Isobutylalkohol je 10 $m^3$ Alkacidlauge) zu, wodurch die Schaumneigung vollständig zum Verschwinden gebracht wird. Das Schäumen der frischen Laugen, wenn es überhaupt

auftritt, lässt schnell nach und hört meistens nach einem Betriebstage schon ganz auf.

5. Es ist zweckmässig, laufend Ablesungen vorzunehmen, etwa wie sie in den anliegenden Formularen der Alkacid-Entschwefelung in Leuna aufgeführt sind.

6. Von Zeit zu Zeit führt man zweckmässig Laugeuntersuchungen wie im anliegenden Formular vorgezeichnet aus, um sich zu unterrichten über:

a) Gasbeladung der Lauge,
b) Leistung der Regenerierkolonne,
c) Beständigkeit der Lauge.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, jeden Monat eine Laugeprobe zur Aufbewahrung zurückzustellen, um jeder Zeit nachträglich interessierende Untersuchungen ausführen zu können.

7. Es empfiehlt sich, in Abständen von einigen Tagen, besonders wenn Apparate aus Aluminium verwendet werden, Korrosionsproben mit der Lauge durchzuführen.

Bei den geringsten Anzeichen für beginnende Korrosion fügt man der Lauge je Kubikmeter einen Liter konzentrierte Wasserglaslösung zu, welche man zuvor etwa 10 mal mit Wasser verdünnt. Durch diese Behandlung wird die Lauge in kürzester Zeit in den nicht korrodierenden Zustand zurückgeführt. Man vergewissert sich gleichzeitig, ob die Lauge die richtige Konzentration aufweist und stellt diese gegebenenfalls schnellstens richtig.

Sollte nach der gegebenenfalls wiederholten Behandlung mit Wasserglas die Korrosion bei richtigem spezifischen Gewicht der Lauge (1,16 - 1,18) nicht verschwunden sein, so deutet dies darauf hin, dass die Lauge an irgend einer Stelle dauernd örtlich verdünnt wird. Örtliche Verdünnungen der Lauge können zum Beispiel bei unsachgemässer Einführung des direkten Dampfes in die Kolonne oder bei ungeeigneter Zurückführung des Kondensats in die Lauge auftreten. In diesem Falle müssen die Ursachen für die örtliche Laugeverdünnung aufgesucht und beseitigt werden.

8. Wenn Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoff-haltige Kohlensäure ausgewaschen wird, muss beachtet werden, dass besonders die warme gesättigte Lauge mit Sauerstoff unter Bildung von Thiosulfat reagiert.

Da Thiosulfat in der Regenerierkolonne nicht wieder aufgespalten wird, geht das Aufnahmevermögen der Lauge in dem Maße, wie sich Thiosulfat bildet, zurück.

Es wurde wiederholt beobachtet, dass hochtourige Pumpen in der Saugseite Unterdruck zeigten und durch die Stopfbüchsen Luft einsaugten, sodass die Lauge durch Thiosulfatbildung geschädigt wurde.

In diesen Fällen wurde dadurch Abhilfe geschaffen, dass durch entsprechendes Öffnen des Druckausgleichkanals der Pumpe die Stopfbuchse auf geringen Überdruck eingestellt wurde.

In der Leuna Alkacid-Anlage werden ausserdem sämtliche von Pumpen auslaufenden Laugen in einem kleinen Behälter gesammelt, welcher von Stickstoffgas bespült wird. Anstatt Stickstoff kann man auch andere sauerstoffreie Gase wie zum Beispiel Leuchtgas oder Wassergas verwenden.

9. Für eine bestimmte Waschung ausgewählte Laugen dürfen nicht ohne weiteres für eine andere Art von Waschung benutzt werden, weil verschiedene Alkacid-Laugen verschiedene Eigenschaften haben und überdies von bestimmten Gasbestandteilen geschädigt werden können. Solche Gasbestandteile, welche die Alkacid-Laugen schädigen können, sind:
Schwefelkohlenstoff, Schwefeltrioxyd, Sauerstoff für Schwefelwasserstoff-haltige Laugen, Schwefeldioxyd für Schwefelwasserstoff-haltige Laugen.

Wenn der Sättigungswert der Lauge, d.h. die Charakteristik für das Aufnahmevermögen der Lauge zurückgeht, so hat man zu prüfen, ob die genannten Gasbestandteile als Ursache in Frage kommen können.

10. Beobachtet man, dass trotz vorschriftsmässig regenerierter Lauge eine schlechte Gasbeladung im Waschturm statt hat, so ist die Ursache hierfür eine schlechte Verteilung der Lauge über die Raschigringe.

In diesem Fall muss man nachprüfen, ob der Verteilerboden vorschriftsmässig arbeitet und ob der Waschturm genügend

mit Lauge belastet ist.

11. Vor sämtlichen Laugepumpen müssen zum Abfangen von Festkörpern Siebtöpfe eingebaut sein.

Bei fast allen Störungen an den Pumpen ist die Ursache die, dass in die Laufräder Festkörper eingetreten sind.

12. Man muss beachten, dass die gesättigten heissen Laugen nach dem Wärmeaustauscher entgasen können. Die Leitungen für heisse gesättigte Laugen sollen deshalb so verlegt sein, dass die Gase mit den Flüssigkeiten fortgeführt werden können. Wo sich Gassäcke ausbilden können, müssen zur Entlüftung kleine Hähne angebracht werden.

13. Werden aus Aluminium gefertigte Apparate und Leitungen verwendet, so muss Quecksilber peinlichst von der Anlage und der Lauge ferngehalten werden. Besonders sorge man dafür, dass Quecksilber auch nicht auf Umwegen, zum Beispiel etwa beim Durchschlagen eines mit Quecksilber gefüllten Mess-U-Rohres in den Dampf und damit in die Lauge geraten kann. Man verwendet in diesem Falle z.B. als Manometer-Füllung Tetrachlorkohlenstoff, anstelle von Quecksilber-Thermometern solche mit Anilinfüllung, usw.

## C. Abstellungen.

1. Um zu verhindern, dass sich beim Stehen und Abkühlen von gesättigter Lauge in den Leitungen und Apparateteilen Salze ausscheiden, muss man nach jeder Abstellung des Waschturms die Lauge noch solange im Kreislauf fahren und regenerieren, bis sämtliche Lauge regeneriert ist etwa auf die oben, unter Betrieb, 2., angegebenen Werte.

2. Nach Abstellungen muss man beachten, dass beim Abkühlen der Leitung für direkten Dampf Lauge durch geringe Undichtigkeit im Absperrschieber in die Dampfleitung zurückgesaugt werden kann.

Am besten legt man vor das Einblaserohr für direkten Dampf 2 Dampfschieber mit einer Entwässerung zwischen den Schiebern, welche man öffnet, sobald die Zufuhr von Dampf ein-