

**Zusammenfassung.**

Zur Erklärung der Natur des Klopfens wird experimentell versucht, die äußeren Ursachen des Klopfens in Motoren festzulegen und zu untersuchen.

Zu den Versuchen wurde ein zylindrischer Verbrennungsraum für Gase benutzt, und als Brennstoffe Hexan und Pentan in Mischung mit Luft angewandt. Die verschiedenen Versuchsbedingungen wurden variiert, und die Wirkungen dieser Variationen auf die registrierten Druckzeitkurven untersucht.

1. Variation in der Stärke der Mischung zeigte, daß beim Klopfen andere Reaktionen auftreten als ohne Klopfen.

2. Durch Änderung der Stelle des Zündfunks im Explosionsraum wurde erwiesen, daß das Klopfen dann eintritt, wenn eine unvollständige Verbrennung sich erst durch den Explosionsraum fortpflanzt, und wenn eine Druckwelle, die von der Wand zurückprallt, sobald die Flamme diese erreicht hat, die halbverbrannten Pro-

dukte zur Explosion bringt. Dies stützt also die Erklärung, die Maxwell und Wheeler von ihren photographischen Registrirungen gaben. Weiter wurde erwiesen, daß die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit im Falle des Klopfens ungefähr doppelt so groß ist, als wenn Klopfen nicht eintritt.

3. Durch Erzeugung von Turbulenz in der Gasmasse vor der Entzündung ließ sich feststellen, daß die Turbulenz die Verbrennungsgeschwindigkeit steigert. Es zeigte sich ferner, daß Klopfen unter Turbulenz bei dieser Versuchsanordnung erst bei Anfangsdruck von mehr als 8 at stattfindet.

4. Dem Brennstoff wurden Antiklopfmittel beigemischt, was ohne Wirkung war. Die Verbrennungsprodukte derselben Antiklopfmittel wurden dann vor Entzündung der Gasmischung in den Explosionsraum eingelassen. Es war dann nicht unter 5 at möglich, Klopfen zu erzielen, und bei gleichzeitiger Turbulenz erhielt man überhaupt kein Klopfen, obwohl der Anfangsdruck bis auf 9 at gesteigert wurde. [A. 181.]

**Zur Konstitution der künstlichen Harze.**

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Dr. GEORG WALTER,

Laboratorium für chemische Technologie an der Universität Wien.

(Eingeg. 9. Januar 1931.)

Einige in letzter Zeit in dieser Zeitschrift und in der Chemikerzeitung erschienene Veröffentlichungen über die Konstitution der künstlichen Harze veranlassen mich, schon jetzt die Methoden und die wesentlichsten Ergebnisse meiner Arbeiten auf dem Gebiete der künstlichen Harze, insbesondere vom Harnstoff-Formaldehyd-Typus, mitzuteilen. Sie sollen demnächst im Zusammenhang zur Veröffentlichung gelangen.

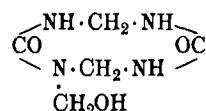
Es wurden mehrere Wege gleichzeitig beschritten. Der eine<sup>1)</sup> führte auf Grund der Tatsache, daß Thioharnstoff mit Metallsalzen, z. B. Kupferchlorür, Komplexverbindungen zu bilden vermag, zur Darstellung kupfer- und chlorhaltiger Thioharnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Derartige Kondensationsprodukte weisen gegenüber den gewöhnlichen Harnstoff-(Thioharnstoff-)Formaldehyd - Kondensationsprodukten hinsichtlich ihrer Konstitutionsermittlung insbesondere die folgenden Vorteile auf: 1. Die in ihren Eigenschaften zwischen Emulsions- und Suspensionskolloiden stehenden, bisher unbekannten kolloiden Lösungen liefern durch Elektrolytflockung (z. B. mit Kaliunichlorid) Niederschläge, die im Gegensatz zu den bekannten gelartigen Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten leicht zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert werden können. 2. Durch den Kupfer- und Chlorgehalt sind für die Analyse mehr Anhaltspunkte gegeben. 3. Durch vergleichende kryoskopische Messungen von Methylolthioharnstofflösungen einerseits und den daraus durch Einwirkenlassen von Kupferchlorür hergestellten Lösungen andererseits werden neue Beziehungen gewonnen, durch die unter Mitbenützung der Analysendaten der Flockungsniederschläge und bestimmter plausibler Annahmen zahlenmäßige Aussagen über Bau und Größe der in den kolloiden Lösungen befindlichen bzw. zur Flockung gebrachten Molekülen gemacht werden können.

Auf dem zweiten Wege<sup>2)</sup> werden Anhaltspunkte für den Bau des Kondensations-Endproduktes (des gehärteten

Harnstoff-Formaldehyd-Geles) selbst gewonnen, und zwar durch Analyse aller Reaktionsprodukte, die bei bestimmten, für eine derartige exakte Untersuchung geeigneten Harzsynthesen entstehen.

Der Verfasser hat schon früher<sup>3)</sup> gezeigt, daß aus den Methylolverbindungen des Harnstoffs auch unter Ausschluß von Wasser im Wege eines Schmelzprozesses die klaren Kunstmassen gewonnen werden können. Auf diese Weise konnte zum ersten Male exakt (zunächst qualitativ) nachgewiesen werden, daß bei der Überführung von z. B. Dimethylolharnstoff (in Gegenwart der bekannten Kondensationsmittel) in das Kunsthärz Wasser und Formaldehyd abgespalten werden. Da die Kunstmassen zuvor nur in wässriger Lösung hergestellt worden waren, war die Annahme solcher Spaltprodukte bis dahin nur hypothetisch. Die weitere Auswertung dieser Befunde besteht nun darin, daß die Spaltprodukte quantitativ ermittelt werden.

Dabei ergibt sich, daß Formaldehyd nur in geringer, Wasser jedoch in bedeutender Menge (z. B.: 6% Formaldehyd, 22% Wasser) abgespalten werden. Bei verschiedenen Kondensationsmitteln variieren diese Werte. Bei Abwesenheit von Kondensationsmitteln erhält man bekanntlich als Endprodukt den Methylolmethylenharnstoff



In guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten wurden hier für den abgespaltenen Formaldehyd 12,5%, für das abgespaltene Wasser 15,1% gefunden. — In jedem Falle wurde auch das zurückgebliebene Harz untersucht.

Die gefundenen Zahlen zeigen zunächst, daß die Harnstoffreste durch Methylenbrücken verknüpft sein müssen; eine derartige Verknüpfung wurde bereits von

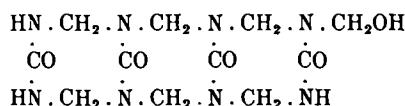
<sup>1)</sup> Diss. K. Oesterreich, Juni 1930, Universität Wien.

<sup>2)</sup> Diss. M. Gewing, Juli 1930.

<sup>3)</sup> G. Walter, D.R.P. 512 566; Chem. Ztrbl. 1928, II, 1383, 1498.

anderer Seite\*) auf Grund andersartiger Versuche angenommen. Unsere Zahlen zeigen jedoch weiter die Möglichkeiten für diese Verknüpfung in Form von (eindimensionalen) Ketten, (zweidimensionalen) Netzen, evtl. (dreidimensionalen) Gittern und gestatten, bestimmte Kettentypen usw. auszuwählen, andere auszuscheiden. Auch die Möglichkeiten für die durchschnittliche Länge der Ketten usw., ihre „Gliederzahl“ (Zahl der als Grundmoleküle fungierenden Harnstoffreste), können auf diese Weise aufgezeigt werden.

Ein Kettentypus, wie er schon von H. Scheibler, F. Trostler und E. Scholz als möglich hingestellt wurde, müßte z. B. bei einer Formaldehydabspaltung von 6% und einer Wasserabspaltung von 22% zu folgender viergliedriger „Ringkette“ führen, die eine freie Methyolgruppe enthält:



Das wäre allerdings ein sehr „niedermolekulares“ Gebilde. Die anderen Möglichkeiten: Entstehung langerer Ketten bzw. zwei- oder dreidimensionaler Gebilde (vgl. Fußnote 6), sowie die beobachteten Verschiedenheiten je nach Wahl der Kondensationsmittel und der übrigen Reaktionsbedingungen werden erst bei Veröffentlichung des gesamten Materials besprochen werden. Der nächste Schritt wäre, räumliche Vorstellungen über die Atomgruppierung zahlenmäßig damit in Zusammenhang zu bringen, wie dies von anderer Seite (vgl. Fußnote 8) für Zucker, Cellulose usw., zum Teil unter gleichzeitiger Auswertung von Röntgenogrammen, geschehen ist.

Auch weitere Fragen, z. B. ob „Kondensation“ bzw. „Autokondensation“\*) der Methyolharnstoffe unter all-

\*) Scheibler, Trostler, Scholz, Ztschr. angew. Chem. 41, 1305 [1928]. Diese Autoren ziehen aus Resultaten, die beim Abbau einer anders hergestellten Harnstoff-Formaldehyd-Kunstmasse gewonnen wurden, Schlüsse auf deren chemischen Bau.

\*) Zur Begriffsbestimmung: „Kondensation“ ist eine Molekельvereinigung unter Austritt von Stoffen (z. B. Wasser, Formaldehyd); „Autokondensation“ ist die Kondensation von Molekülen ein und derselben Molekülgattung; „Polymerisation“ ein durch Absättigung von Doppelbindungen und dgl., „Assoziation“ ein durch Van der Waalsche Kräfte (Resonanzen usw.) bedingter Molekellezusammentritt.

mählichem Wasseraustritt oder „Polymerisation“ von primär gebildeten Methylenharnstoffen anzunehmen ist, sollen noch zur Erörterung gelangen. Bezüglich der in Wasser unlöslichen amorphen Harnstoff-Formaldehydkondensationsprodukte vom Typus des Methylenharnstoffs sei hier nur darauf hingewiesen, daß sie einen Ring, etwa entsprechend einem einzigen der in der obigen Ringkette enthaltenen Ringe, darstellen dürften, während eben die höherrangigen Ringketten stark hydratisiert, vor dem Sol-Gel-Übergang kolloid löslich sind und durch Assoziation<sup>5)</sup>, die sie dem Vorhandensein der NH<sub>2</sub>-Gruppen verdanken, die Eigenschaften hochmolekularer Stoffe erlangen. Die zahlenmäßigen Belege sprechen im großen ganzen für verhältnismäßig niedermolekulare Gebilde, so daß hier der Assoziation für den hochkolloiden Charakter der Lösungen und Endprodukte eine wichtige Rolle zugeschrieben werden darf.

Versuche mit der zweiten Methode auf dem Gebiete der Phenol-Formaldehydkondensationsprodukte sind im Gange. F. Pollak und F. Riesenfeld<sup>7)</sup> gelangten wohl zu ähnlichen Ergebnissen, wie wir beim Harnstoff, doch erscheint trotz der äußeren Ähnlichkeit der von ihnen verwendeten Methode die seit langem geplante gewesene Einbeziehung dieses Kunstharztypus in den Kreis unserer Untersuchungen, und zwar unter Verwendung von Mono- und Di-Methyol-Phenolen als Ausgangsstoffen, auch weiterhin von Interesse. Bei diesem Kunstharztypus dürfte die Assoziationsfähigkeit auf die Anwesenheit von Sauerstoff bzw. OH-Gruppen zurückzuführen sein. NH<sub>2</sub>-Gruppen begünstigen beim Eiweiß, OH-Gruppen bei der Cellulose die Assoziation<sup>8)</sup>, eine Betrachtungsweise, durch die die Kunstharze in die Nähe der genannten Naturstoffe gerückt erscheinen.

Auch mit Sulfamiden, verschiedenen Carbamiden und Aniliden sind Versuchsreihen im vollen Gange.

[A. 4.]

<sup>6)</sup> Vgl. die von Staudinger bei der Untersuchung von Polystyrol usw. erhaltenen Zahlen für seine „Fadenmoleküle“ (eindimensionale Ketten). Die Ketten der Kunstharze dürften im allgemeinen mehrdimensional sein.

<sup>7)</sup> Ztschr. angew. Chem. 43, 1129 [1930]. Die genannten Autoren gingen nicht wie wir von einem definierten Kondensationsprodukt, sondern von einem Phenol-Polyoxymethylen-Gemisch aus. — Bei unseren Versuchen wurde der abgespaltene Formaldehyd direkt, das abgespaltene Wasser aus dem Gesamtgewichtsverlust bestimmt.

<sup>8)</sup> Vgl. K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. 41, 935 [1928].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### 13. Hauptversammlung der Brennkrafttechnischen Gesellschaft.

Berlin, 4. Dezember 1930.

Vorsitzender: Direktor Fabian, Berlin.

Aus dem Jahresbericht von Geh.-Rat Gentsch: Der im Vorjahr eingesetzte Ausschuß für die Normung der Dieselmashinenkraftstoffe hat sich mit den Schweizer Kreisen ins Einvernehmen gesetzt, weil dort die Normung bereits durchgeführt ist. Das so gewonnene Material wurde gemeinsam mit den von den Mitgliedern des Ausschusses beigebrachten Unterlagen unter der Leitung von Dr. Schick von der Deutschen Erdöl-A.-G. bearbeitet. Die so gewonnenen tabellarischen Übersichten hat ein Ausschuß unter Vorsitz von Direktor Dr. Lehner der Deutschen Petroleum-A.-G. durchgearbeitet. Es hat sich dabei schon eine Grundlage für die Normung ergeben, zu deren Durchführung es noch einiger Versuche für Grenzwerte bedarf. In der Frage der Bekämpfung durch Auspuffgase, die hauptsächlich durch unsachgemäße Behandlung der Kraftstoffe, der Vergaser, der Schmierung und

der Zündung seitens der Fahrer hervorgerufen werden, ist durch den entsprechenden Ausschuß, in welchem das preußische Ministerium des Innern mitwirkt, ein Merkblatt in Angriff genommen worden. Das rheinisch-westfälische Kohlensyndikat und der Zentralausschuß der Papier-, Pappen-, Zellstoff- und Holzstoff-Industrie haben sich der Gesellschaft als ordentliche Mitglieder angeschlossen. Ebenso ist eine Gemeinschaftsarbeit mit der Vereinigung der Großkesselbesitzer in Aussicht genommen. —

Dr.-Ing. e. h. A. Thau, Berlin-Grunewald: „Gegenwärtiger Stand von Technik und Wirtschaft der Kraftstoffherstellung aus Kohle.“ (Vorgetragen von Prof. Dr. Th. Kaiser.)

Die Entwicklung der Gewinnung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle ist infolge der Überzeugung an Erdöl stark abgebremst worden. Sie bietet heute nur einen Anreiz unter Bedingungen, die bei niederem Anteil an Kapitaldienst das künstliche Öl mit dem Erdöl in Wettbewerb treten lassen können. Trotz der in jüngster Zeit erbohrten Erdölquellen in Hannover, die zu einer Gesamterzeugung an Erdöl in Deutschland von rund 200 000 t führen, muß noch ein erheblicher Teil an Erdöl eingeführt werden, wobei der Zollschutz die Gelegenheit bietet, sie teilweise durch künstliche Öle aus Kohle zu ersetzen. Wenn