

rund 29% der Wärme in Arbeit umgewandelt worden, während beim Sechstaktbetrieb ein Wirkungsgrad bis zu 43% erreicht wurde. Es kommt beim Sechstakt hinzu, daß man es in der Hand hat, die Verbrennungsgase mit 4 bis 6 atü aus dem Zylinder zu entlassen und ihre Energie dann in einer Abgasturbine weiter auszunutzen. Nach überschläglicher Rechnung dürften dann noch weitere 7 bis 8% Arbeit erhalten werden, die ungefähr der Kompressionsarbeit der Zweitluft entsprechen.

Als positives Ergebnis sei hier nur hervorgehoben, daß die Zweiteilung des Verbrennungsvorganges nach diesem neuen Sechstaktprinzip in der Maschine durchführbar ist und im ganzen eine bessere Ausnutzung des Brennstoffes ergeben hat. Ich habe heute über die ersten Erfolge in dieser Richtung berichtet, wobei ich mir nicht verhehle, daß noch ein mindestens ebenso großer und beschwerlicher Weg vor uns liegt, wie der bis jetzt zurückgelegte es gewesen ist.

Eine große Anzahl von Mitarbeitern hat bei meinen Arbeiten auf diesem Gebiete in treuer Gemeinschaft Leid und Freude mit mir geteilt; es sei ihrer mit besonderem Danke gedacht. In alphabetischer Reihenfolge sind ihre Namen: A g t h e<sup>18</sup>), B a u e r<sup>19</sup>), B e s t - m a n n<sup>20</sup>), B l e i l e<sup>21</sup>), G o e t z e<sup>22</sup>), K ö r t g e<sup>23</sup>), L u e g<sup>24</sup>), M a u g u i n<sup>25</sup>), P l e n z<sup>26</sup>), S c h w a r z<sup>27</sup>),

<sup>18</sup>) Diplomarbeit, Karlsruhe 1916.

<sup>19</sup>) Noch nicht abgeschlossene Versuche.

<sup>20</sup>) Dissertation B e s t m a n n, Braunschweig 1930.

<sup>21</sup>) Diplomarbeit, Karlsruhe 1912.

<sup>22</sup>) Dissertation G o e t z e, Braunschweig 1930.

<sup>23</sup>) Noch nicht veröffentlicht.

<sup>24</sup>) Diplomarbeit, Karlsruhe 1919.

<sup>25</sup>) Veröffentlicht in Habilitationsschrift T e r r e s, Karlsruhe 1914.

S o e k e n<sup>28</sup>), S t ü m b k e<sup>29</sup>), W a r n e c k e<sup>30</sup>), W e h r - m a n n<sup>31</sup>), W i e l a n d<sup>32</sup>) und Z a r n a c k<sup>33</sup>).

### Z u s a m m e n f a s s u n g.

Anschließend an Versuche über den Einfluß der Belastung und der Kompression auf den Vollständigkeitsgrad der Verbrennung in Motoren sind Messungen über den Einfluß erhöhten Anfangsdruckes und steigender Vorwärmung auf die Verbrennungsgeschwindigkeit von Mischungen flüssiger und gasförmiger Brennstoffe mit Luft ausgeführt worden. Die Verbrennungsgeschwindigkeit explosiver Brennstoff-Luft-Mischungen geht bei steigendem Anfangsdruck im Druckgebiet bis zu etwa 15 atü durch ein Maximum. Ein besonderes Verhalten zeigen Brennstoffnebel-Luft-Mischungen, die sich zum Teil durch ein eigenes Explosionsbereich auszeichnen, in allen Fällen aber die größten Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Verbrennung zeigen. Dadurch erklärt sich auch die auffallende Feststellung, daß steigende Vorwärmung eine Verringerung der Verbrennungsgeschwindigkeit zur Folge hat.

Das praktische Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Zweiteilung des Verbrennungsvorganges bei der motorischen Verbrennung, die im Sechstaktprinzip eine Ausführungsform erhalten hat.

[A. 61.]

<sup>26</sup>) Gas- u. Wasserfach 1914. Dissertation P l e n z, Karlsruhe 1914.

<sup>27</sup>) Dissertation S c h w a r z, Braunschweig 1929.

<sup>28</sup>) Dissertation S o e k e n, Braunschweig 1930.

<sup>29</sup>) Dissertation S t ü m b k e, Braunschweig 1929.

<sup>30</sup>) Dissertation W a r n e c k e, Braunschweig 1929.

<sup>31</sup>) Dissertation W e h r m a n n, Karlsruhe 1920.

<sup>32</sup>) Dissertation W i e l a n d, Braunschweig 1928.

<sup>33</sup>) Dissertation Z a r n a c k, Braunschweig 1928.

## Zur Kenntnis der Löslichkeit von Pikrinsäure und Naphthalinpikrat.

Von Dr.-Ing. L. PIATTI, Berlin.

(Eingeg. 13. April 1931.)

J. T a u s z und E. S c h n a b e l<sup>1)</sup> bestimmten die Löslichkeit von Pikrinsäure in verschiedenen Kohlenwasserstoffen und stellten dabei fest, daß aromatische Körper diese Verbindung bedeutend besser lösen als aliphatische. Auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnis der Lösungsvorgänge ist die theoretische Erklärung dafür einfach. Je ähnlicher der Aufbau der Moleküle von Lösemittel und gelöstem Stoff ist, um so besser ist die Löslichkeit<sup>2)</sup>). T a u s z und S c h n a b e l gaben auf Grund ihrer alkalimetrisch durchgeföhrten Bestimmungen erstmalig genaue Zahlen an, die sie in folgender Arbeitsweise erhalten hatten:

Etwa 50 g Flüssigkeit wurden in einer 200-cm<sup>3</sup>-Stöpselflasche mit überschüssiger fester Pikrinsäure versetzt. Falls die gewöhnlich zugefügten 3 g nicht genügten, wurde so lange weiter Pikrinsäure zur Lösung gegeben, bis ungelöste Kristalle am Boden des Gefäßes blieben. Hierauf wurde 10 min kräftig geschüttelt und die Flüssigkeit durch ein Faltenfilter gegossen. 20 cm<sup>3</sup> des Filtrates wurden mit etwa 30 cm<sup>3</sup> dest. Wasser versetzt und hierauf mit  $n_{10}$  Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein titriert.

Die zur Neutralisation von 100 g dieser Lösungen verbrauchten Kubikzentimeter  $n_{10}$  Natronlauge bezeichneten sie als „Pikrinsäuregrad“.

Diese Bestimmungen wurden für eine Reihe technischer Gemische aus aliphatischen bzw. aromatischen

Kohlenwasserstoffen, also Handelsmuster von Benzin und Benzol, durchgeführt und dabei nachstehende Werte für den Pikrinsäuregrad erhalten:

Benzine . . . . .	0,05 bis	0,03
Lackbenzin . . . . .		1,25
Verschiedene Petroleumarten . . . . .	bis	3
90er Rohbenzol . . . . .		38,6
Toluol, Handelsware . . . . .		43,0
Reinbenzol . . . . .		33,2

Diese Verschiedenartigkeit in der Lösefähigkeit für Pikrinsäure von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen verwendeten T a u s z und S c h n a b e l zur Bestimmung der Zusammensetzung solcher Gemische. Diese Methode hat sich jedoch verhältnismäßig wenig eingeföhrt; es zeigte sich bei ihrer Anwendung, daß immer die gleiche Arbeitstemperatur eingehalten werden mußte, um zu vergleichbaren Werten zu kommen.

Auch gab F r i t z s c h e<sup>3)</sup> bereits an, daß „reines Benzol bei gewöhnlicher Temperatur 8 bis 10% Pikrinsäure, beim Erwärmen jedoch weit mehr löst“.

Es war aus diesen Gründen von Interesse, festzustellen, in welchem Maße die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen für Pikrinsäure von der Temperatur abhängig ist. Zu diesen Untersuchungen wurden außer Benzol auch Tetrahydronaphthalin (Tetralin) herangezogen. Dies

<sup>1</sup>) J. T a u s z u. E. S c h n a b e l, Chem.-Ztg. 43, 726 [1919].

<sup>2</sup>) Vgl. C. v. R e c h e n b e r g, Einf. u. frakt. Dest., Leipzig 1923, S. 1—25.

<sup>3</sup>) F r i t z s c h e, LIEBIGS Ann. 109, 247 [1859].

geschah zum Teil deshalb, weil das Tetralin dank seiner Konstitution in manchen Fällen in seinem Verhalten eine Mittelstellung zwischen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen einnimmt<sup>4)</sup>). Zum anderen Teil kam solchen Feststellungen eine technische Bedeutung zu, da Tetralin gegenwärtig in ausgedehntem Maße zur Beseitigung und Verhinderung von Naphthalinstörungen in Gasleitungen verwendet wird<sup>5)</sup> und daher die Aufgabe zu lösen ist, Naphthalinbestimmungen nach der Pikratmethode in Gegenwart von Tetralin durchzuführen.

Es ist bekannt, daß auch die Molekülverbindung der Pikrinsäure mit Naphthalin, das Naphthalinpikrat, in Kohlenwasserstoffen löslich ist. P. Schläpfer und R. Flachs<sup>6)</sup> erwähnen z. B., daß bei der Bestimmung des Naphthalins in Benzol, Toluol und Xylol nach der von ihnen angegebenen Methode die Löslichkeit unter Umständen störend war.

Zahlenmäßige Angaben über diese Löslichkeit waren jedoch noch nicht gemacht worden, so daß auch diese Feststellung in den Bereich der vorliegenden Untersuchungen gezogen wurde. Das dazu erforderliche Naphthalinpikrat wurde durch Zusammengießen von alkoholischer Naphthalin- bzw. Pikrinsäurelösung erhalten. Um Verunreinigungen dieser Verbindung durch auskristallisierende Komponenten zu verhüten, wurden nicht vollständig gesättigte Lösungen verwendet. Einige Minuten nach Zusammengießen der beiden Flüssigkeiten konnte man beobachten, wie vom Boden des Gefäßes her langsam lange gelbe Nadeln des auskristallisierenden Pikrates emporwuchsen. Durch plötzliche Erschütterungen, wie z. B. durch Rühren mit einem Glasstab, verwandelte sich der Inhalt des Gefäßes schlagartig in eine breiige Masse. Das Pikrat wurde filtriert, mit Alkohol gedeckt, auf einem Tonteller getrocknet, aus Alkohol umkristallisiert und neuerlich getrocknet. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Verbindung war 149°; es handelte sich demnach um ein reines Produkt. — Zu den Versuchen wurde ferner Reinbenzol verwendet, das zwischen 80° und 82° überging, sowie frisch destilliertes Tetralin des Handels<sup>7)</sup>, zwischen 201° und 212° siedend.

Die Arbeitsmethodik wurde ähnlich der eingangs beschriebenen gewählt, wobei allerdings das Schütteln bei der betreffenden Versuchstemperatur erfolgen mußte, was dadurch gelang, daß das Mischgefäß in einem Behälter mit entsprechend warmem Wasser gegeben wurde. Ebenso mußte in einem Heißwassertrichter filtriert werden. Die zur Flüssigkeit gegebenen Mengen an Substanz waren entsprechend groß.

Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen sind in Abb. 1 in graphischer Form wiedergegeben, und zwar beziehen sie sich auf den Pikrinsäuregrad. Abb. 2 bringt die gleichen Werte, jedoch angegeben in Gewichtsprozent, bezogen auf 100 g der Lösung.

Wie daraus zu entnehmen, ist die Löslichkeit von der Temperatur stark abhängig. Während z. B. der Pikrinsäuregrad des Benzols bei 15° 27,0 beträgt, erhöht sich dieser Wert bei einer Temperatur von 30° auf 50,0. Auch bei Tetralin ist die Temperaturabhängigkeit des Lösevermögens für Pikrinsäure ähnlich. Bemerkenswert ist

<sup>4)</sup> G. Weissenberger, Ztschr. angew. Chem. 38, 359 [1925].

<sup>5)</sup> G. Weissenberger, Von den Kohlen und den Mineralölen, Bd. 3 (Berlin 1930).

<sup>6)</sup> P. Schläpfer u. R. Flachs, Beitrag zur Best. d. Naphth. in festen, fl. u. gasf. Kohledest.-Prod., Zürich 1928.

<sup>7)</sup> Vgl. L. Piatti, Erdöl u. Teer 5, 421 [1929].

dabei, daß Tetralin etwas weniger als nur halb soviel Pikrinsäure aufzulösen vermag wie Benzol.

In Abb. 1 ist die Löslichkeit des Naphthalinpikrates in den beiden Flüssigkeiten gleichfalls

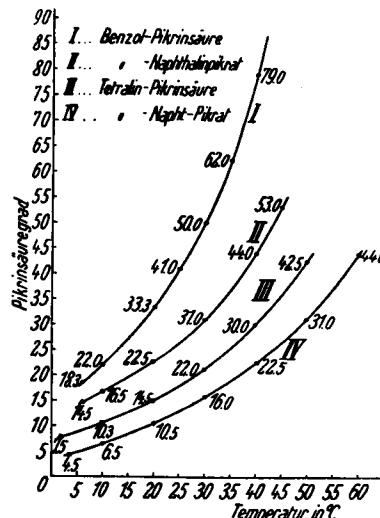


Abb. 1.

in Form des Pikrinsäuregrades ausgedrückt. Es ist dabei also nur ein Teil dieser Molekülverbindung berücksichtigt. Ihr Molekulargewicht beträgt 347,11, da jedem Molekül Pikrinsäure von 229,05 ein Molekül Naphthalin von 128,06 entspricht. Falls also die Löslichkeit des Pikrates in Gewichtsprozent ausgedrückt wird, zeigt sich, daß diese viel größer ist als die der Pikrinsäure. Auf Grund der Zusammensetzung dieser Molekülverbindung ist dies begreiflich, da die Löslichkeit des

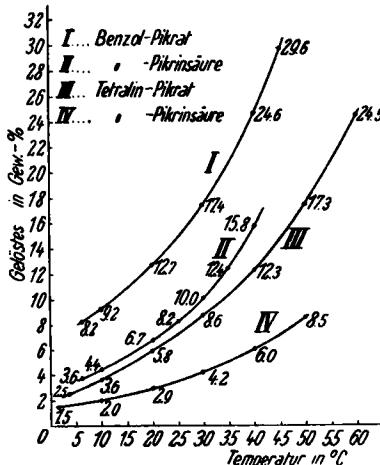


Abb. 2.

Naphthalins in Benzol<sup>8)</sup> und in Tetralin<sup>9)</sup> wesentlich höher ist als die der Pikrinsäure. Aus Abb. 2 ist dies ersichtlich.

Es ist also bei der Bestimmung des Pikrinsäuregrades organischer Kohlenwasserstoffe stets die Temperatur konstant zu halten, um die titrimetrisch gefundenen Werte vergleichen zu können. Es wird demgemäß als einheitliche Arbeitstemperatur 20° vorgeschlagen. Für die Naphthalinbestimmung nach der Pikratmethode ergibt sich, daß die Lösefähigkeit organischer Kohlenwasserstoffe für das Naphthalinpikrat auch bei niedrigen Temperaturen noch groß ist, so daß also stets streng auf ihre Abwesenheit geachtet werden muß.

[A. 48.]

<sup>8)</sup> P. Eitner, Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 42, 90 [1899].

<sup>9)</sup> G. Weissenberger, Ztschr. angew. Chem. 40, 776 [1927].