

ANGEWANDTE CHEMIE

45. Jahrgang, S. 593—604

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 483

17. September 1932, Nr. 38

Selbstentzündungseigenschaften und chemische Konstitution.

Von Dr. CARL ZERBE und Dr. FRANZ ECKERT.
Chemisches Institut der Universität Kiel.

(Eingeg. 19. Mai 1932.)

Die Bestimmung des Selbstentzündungspunktes, d. h. jener niedrigsten Temperatur, bei dem ein Stoff in reichlichem Sauerstoffstrom ohne Gegenwart einer fremden Zündquelle von selbst und sichtbar zündet, liefert für die Beurteilung insbesondere von Treib-, Heiz- und Schmierölen einen wertvollen Anhalt. Verschiedene Apparaturen wurden zu seiner Bestimmung in Vorschlag gebracht.

Das den meisten Untersuchungen zugrunde liegende Ziel, die Untersuchungsmethode möglichst den in Verbrennungsmaschinen sich abspielenden Vorgängen anzupassen, war bestimmd für Apparaturen und Ausgangsstoffe. Die Messungen wurden deshalb meistens mit technischen Treibölen durchgeführt und ergaben große Abweichungen bei den Untersuchungen einzelner Forscher, da ja gleichbezeichnete Treibstoffe je nach ihrer Herkunft chemisch ganz verschieden zusammengesetzt sein können. Die große Verschiedenheit der Untersuchungseinrichtung erschwert fernerhin den Vergleich.

In der nachfolgenden Untersuchung sollte:

1. der Einfluß der chemischen Konstitution, 2. der „Wasserstoffzahl“, d. h. des Verhältnisses von Kohlenstoff zu Wasserstoff, 3. des Sauerstoffgehaltes im Molekül auf die Selbstentzündungsvorgänge der in erster Linie als flüssige Treibstoffe in Frage kommenden einheitlichen Kohlenwasserstoffe aus der Reihe der Paraffine, Olefine, Naphthene und Aromaten geprüft werden.

Eine ideale Versuchsapparatur, die es gestatten würde, unter Ausschaltung jeder nur möglichen Fehlerquelle chemischer und physikalischer Natur absolute Selbstentzündpunkte zu bestimmen, wird praktisch nie zur Verfügung stehen. Wohl aber gestaltet der Zündwertprüfer nach Jentzsch in einfacher und schneller Weise, die Abhängigkeit der Selbstentzündung von den zwei hauptsächlichsten äußeren Größen, der Temperatur und Sauerstoffkonzentration der Umgebung, zu bestimmen.

Um die zum ersten Male von Jentzsch¹⁾ erkannte Abhängigkeit der Zündung von Temperatur und Sauerstoffdichte der Umgebung festzulegen, wurde der für wechselnde Temperaturen jeweils zur Selbstentzündung erforderliche Mindestsauerstoffbedarf kurvenmäßig aufgezeichnet.

Die Kurven beginnen mit dem „Selbstentzündungspunkt“, d. h. jenem niedrigsten Temperaturpunkt, bei dem im reichlichen Sauerstoffstrom (es wurden dafür 400 Blasen je Minute zugrunde gelegt) noch eine Zündung eintritt, und werden begrenzt durch den „unteren Zündwert“, der die für den niedrigsten Temperaturpunkt erforderliche Sauerstoffdichte der Umgebung angibt, sowie durch den „oberen Zündwert“, d. h. jener niedrigsten Temperatur, bei der bei abgestellter Sauerstoffzufuhr noch eine Zündung erhalten wird. Dazwischen gibt es für jede Temperatur eine zugeordnete Mindestsauerstoffdichte, die erforderlich ist, um eine Selbstentzündung des Stoffes bei dieser Temperatur zu ermöglichen. Die Punkte „unterer“ und

„oberer Zündwert“ könnte man nach Schäfer²⁾ als die untere und obere „kritische Zündtemperatur“ bezeichnen, weil unter ihr auch bei noch so großer Sauerstoffdichte keine Selbstentzündung möglich ist, und weil über ihr auch ohne jede Sauerstoffzufuhr schon in der bei dieser Temperatur stark verdünnten atmosphärischen Sauerstoffdichte stets Zündung eintritt.

1. Einfluß der chemischen Konstitution.

Da jede Selbstentzündung nach den bisherigen unbestrittenen Anschauungen durch Zersetzung- und Crackvorgänge eingeleitet wird, spielt naturgemäß die sich dem Zerfall entgegenstellende Widerstandskraft des Stoffes, die in erster Linie durch seine chemische Konstitution bedingt wird, bei den Selbstentzündungsvorgängen eine entscheidende Rolle.

Als Tatsache wurde bisher anerkannt, daß die wasserstoffreichen kettenförmigen Aliphaten leichter, also bei niedrigerer Temperatur und geringerem Sauerstoffbedarf zünden als die wasserstoffärmeren aromatischen Ringsysteme. Die Selbstentzündungspunkte der im Aufbau cyclischen, im Wasserstoffgehalt aber aliphathähnlichen Naphthene liegen zwischen Aliphaten und Aromaten. Von vielen Forschern wurde daher das Verhältnis vom Wasserstoff zum Kohlenstoff ohne Rücksicht auf die chemische Konstitution des Stoffes für diese Erscheinung verantwortlich gemacht.

Die in den Tabellen 1, 2 und 3 für Aliphaten, Naphthene und Aromaten gegenübergestellten Selbstentzündungspunkte bestätigen für bestimmte Vertreter dieser Körperklassen die oben ausgesprochene bisherige Anschauung über die Selbstentzündungsneigung.

Die Zusammenstellung zeigt aber auch gleichzeitig, daß man die Anschauung nicht generell für alle Ver-

Tabelle 1. Selbstentzündungseigenschaften von Aliphaten.

Nr.	Stoff	Formel	Verhältnis C : H	Selbstzündungspunkt 0 C	Oberer Zündwert 0 C	Zündbereich 0 C
1	Isopren	C ₆ H ₈	1 : 1,6	440	590	150
2	Diallyl	C ₆ H ₁₀	1 : 1,66	330	500	170
3	Hexylen	C ₆ H ₁₂	1 : 2,0	325	540	215
4	Heptan	C ₇ H ₁₆	1 : 2,28	300	560	260
5	Hexan	C ₆ H ₁₄	1 : 2,34	296	560	264
6	Pentan	C ₅ H ₁₂	1 : 2,4	300	580	280

Tabelle 2. Selbstentzündungseigenschaften von Naphthenen.

Nr.	Stoff	Formel	Verhältnis C : H	Selbstzündungspunkt 0 C	Oberer Zündwert 0 C	Zündbereich 0 C
1	Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	1 : 1,20	420	660	240
2	Octahydro-anthracen .	C ₁₄ H ₁₈	1 : 1,28	315	560	245
3	Cyclohexadien	C ₆ H ₈	1 : 1,33	360	460	100
4	Cyclohexen	C ₆ H ₁₀	1 : 1,67	325	520	195
5	Dekalin	C ₁₀ H ₁₈	1 : 1,80	280	530	250
6	Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	1 : 2,0	325	520	195

¹⁾ Jentzsch, Flüssige Brennstoffe. VDI-Verlag 1926, Seite 88.

²⁾ Schäfer, Jahrb. d. Schiffbautechn. Ges. 1932, S. 181.

Tabelle 3.
Selbstentzündungseigenschaften von Aromaten.

Nr.	Stoff	Formel	Verhältnis C : H	Selbst- entzündungs- punkt °C	Oberer Zündwert °C	Zündbereich °C
1	Anthracen . . .	C ₁₄ H ₁₀	1 : 0,71	580	770	190
2	Naphthalin . . .	C ₁₀ H ₈	1 : 0,8	630	700	70
3	Benzol	C ₆ H ₆	1 : 1	690	720	30
4	Toluol	C ₇ H ₈	1 : 1,14	640	730	90
5	Xylool	C ₈ H ₁₀	1 : 1,25	610	740	130
6	Hexamethyl- benzol	C ₁₂ H ₁₈	1 : 1,5	375	640	265
7	Cyclo- pentadien	C ₅ H ₆	1 : 1,2	510	640	130
8	Dicyclo- pentadien	C ₁₀ H ₁₂	1 : 1,2	510	680	170

treter der einzelnen Körperklassen aussprechen darf, sondern daß es neben dem Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff im wesentlichen auf die chemische Konstitution des jeweiligen Vertreters der einzelnen Körperklasse ankommt. Bei Versuch 6 der Tabelle 3 wurde z. B. eine aromatische Verbindung, das Hexamethylbenzol, geprüft, dessen aromatisches Ringsystem durch Substitution mit viel aliphatischen Seitenketten beladen ist. Diese starke Belastung macht sich, offenbar infolge größerer Zerfallsneigung, nach der aliphatischen Seite hin geltend, so daß diese rein aromatische Verbindung einen der Größenordnung der aliphatischen Verbindungen entsprechenden Selbstentzündungspunkt zeigt. Es ist dies nicht zu verwundern, denn man kann ja auch durch Mischung von aliphatischen und aromatischen Stoffen, z. B. Benzol und Benzin, eine allmähliche Wandlung des Zündkurvencharakters herbeiführen, je nachdem man in dem Mischverhältnis die aliphatische oder aromatische Komponente vorherrschen läßt³).

Ebenso wie Aromaten mit aliphatischem Zündcharakter gibt es auch rein aliphatische Verbindungen, deren Selbstentzündungspunkt sich stark dem der Aro-

maten nähert, wie z. B. das Isopren (Versuch 1, Tab. 1) beweist.

Noch deutlicher tritt der Einfluß der chemischen Konstitution hervor, wenn man nicht nur die Selbstentzündungspunkte, sondern die in Bild 1, 2, 3 und 4

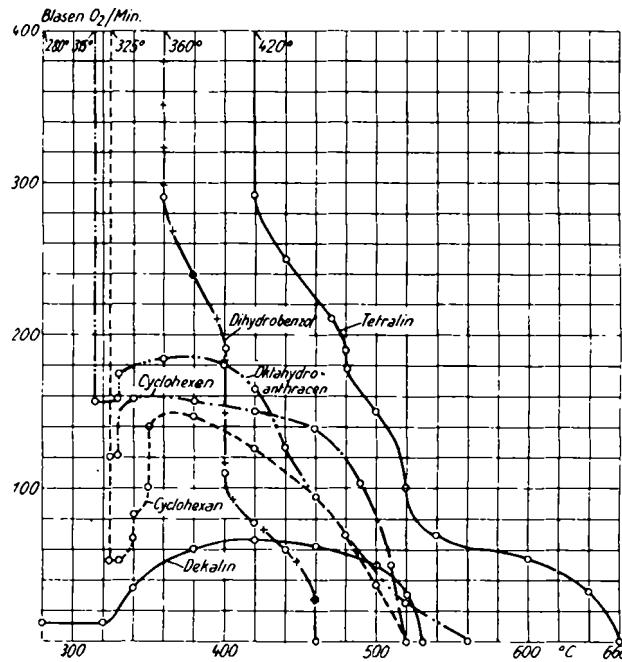


Abb. 2. Selbstentzündungskurven von Naphthenen.

zusammengestellten Selbstentzündungskurven der in den Tabellen aufgeführten Stoffe betrachtet.

Die Kurven zeigen, daß die zur Selbstentzündung erforderliche Sauerstoffdichte im Verhältnis zur Temperatur bei den meisten Aliphaten viel kleiner ist als bei den Aromaten, denn erstere zünden ohne Sauerstoff bereits bei einer Temperatur, bei der die meisten Aromaten bei größter Sauerstoffzufuhr noch nicht zur Zündung neigen. Die Naphthenen gleichen sich den Aliphaten an. Weiter zeigen die Kurven, daß mit zunehmender Temperatur bei allen drei Körperklassen eine geringere Sauerstoffmenge zur Selbstentzündung genügt und mit wachsender Sauerstoffdichte tiefere Temperaturen. Dabei weisen jedoch die Aliphaten und Naphthenen teilweise eine Abwandlung auf, die in der von Jentsch⁴) entdeckten „Zündlücke“ in den Zündkurven klar zum Ausdruck kommt. Die Zündlücken sagen aus, daß bei gewissen Aliphaten und Naphthenen oberhalb des Selbstentzündungspunktes Temperaturintervalle vorhanden sind, bei denen das Gesetz, nach dem mit steigender Temperatur weniger Sauerstoff zur Selbstentzündung erforderlich ist, nicht sofort gilt. Ist dieser Temperaturbereich jedoch überschritten, nimmt auch bei den genannten Verbindungen mit zunehmender Temperatur der Sauerstoffbedarf ab. Diese auffallende Erscheinung hat anfangs Zweifel erregt; man glaubte sie aus einer Eigentümlichkeit des Gerätes, als dessen „Apparatekonstante“ deuten zu sollen⁵). Die vorliegenden Untersuchungen zeigen in erster Linie die chemische Zusammensetzung und Konstitution des Stoffes als Ursache. Wäre die Zündlücke eine bei niedrigem Temperaturbereich liegende Apparatekonstante, dann müßten alle Verbindungen in diesem Temperaturbereich einen ähnlichen Kurvenverlauf aufweisen. Dem widerspricht aber eindeutig die Zündkurve des 1,3-Cyclohexadiens (Abb. 2), das in einem Temperaturbereich keine Zündlücke zeigt, in dem gewöhnlich

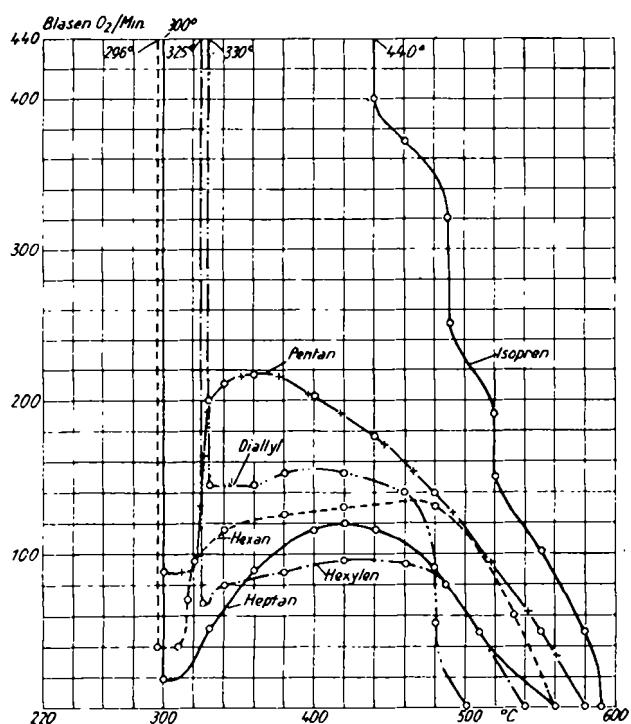


Abb. 1. Selbstentzündungskurven von Aliphaten.

³) Schäfer, Jahrb. d. Schiffbautechn. Ges. 1932, S. 196.

⁴) Jentsch, Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 1924, 1150; 1925, 1353.

⁵) Diss. H. Olbrich, Techn. Hochsch. Hannover 30. 4. 1929.

bei Aliphaten und Naphthenen eine solche festgestellt werden kann. Dasselbe ist von der Zündkurve des Hexamethylbenzols zu sagen (Abb. 3), die weit in das Zündlückentemperaturgebiet der Aliphaten hineinreicht.

Die Zündkurven der Aliphaten (Abb. 1) weisen alle mehr oder weniger große Zündlücken auf, außer dem Isopren. Das Pentan und seine Homologen (Hexan, Heptan) zeigen z. B. die für Aliphaten typischen großen Zündlücken, bei Aliphaten ungesättigten Charakters, z. B. Hexylen und Diallyl, sind die Zündlücken kleiner. Durch die Doppelbindung erhält demnach das Molekül eine größere Festigkeit in den Zündungseigenschaften. Ganz

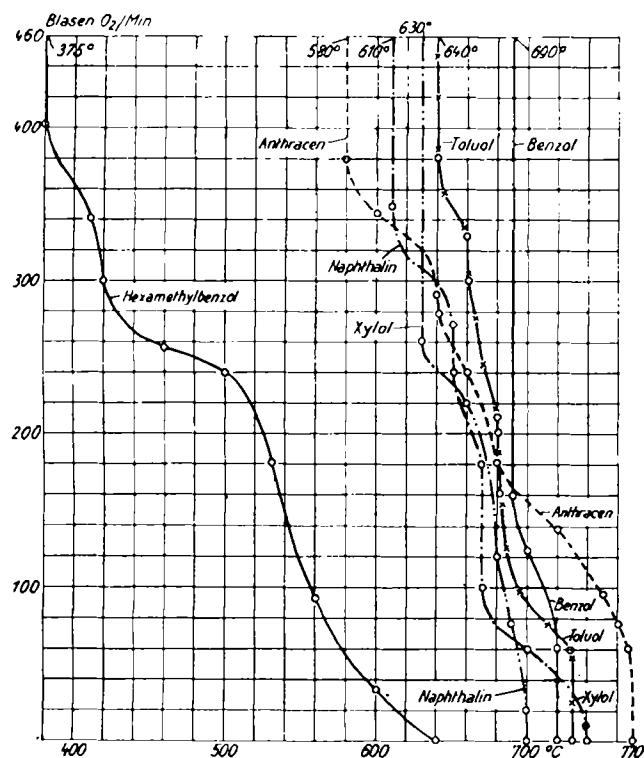


Abb. 3. Selbstzündungskurven von Aromaten.

besonders zeigt sich dieser stabilisierende Einfluß der Bindungsverhältnisse beim Isopren.

Dieses unterscheidet sich grundsätzlich von den übrigen Aliphaten schon durch die im hohen Temperaturbereich liegende Zündkurve, insbesondere aber, wie bereits erwähnt, durch das Fehlen der Zündlücke. Es liegt in seinen Selbstzündungseigenschaften näher bei den Aromaten als bei den Aliphaten. Das Vorhandensein der konjugierten Doppelbindung gibt scheinbar auch offenen aliphatischen Ketten in ihrem Zündverhalten eine Festigkeit, die der vom aromatischen Ringsystem nahekommt.

Es war nun interessant, festzustellen, ob diese Festigkeit bei Aromaten auch auf die im Ringsystem vorhandenen konjugierten Doppelbindungen zurückzuführen ist, was durch systematische Lösung der Doppelbindungen im Benzolkern durch partielle Hydrierung leicht nachzuweisen sein mußte.

Das Dihydrobenzol (1,3-Cyclohexadien) muß, wenn die konjugierte Doppelbindung für die Widerstandskraft gegen Selbstzündungsvorgänge maßgebend verantwortlich zu machen ist, einen höherliegenden Selbstzündungspunkt aufweisen und darf in der Zündkurve keinen für typische Aliphaten und Naphthenen charakteristischen Verlauf und keine Zündlücke zeigen. Löst man aber durch weitere Hydrierung die konjugierte Doppelbindung des Dihydrobenzols, so erhält man das Tetrahydrobenzol (Cyclohexen), ein Naphthen mit einer Doppelbindung,

das dann eine typische Zündlücke zeigen muß. Die Zündkurven für diese Stoffe, die in Abb. 2 eingezeichnet sind, bestätigen diese Voraussage vollauf. Das Dihydrobenzol steht ebenso wie das Isopren in seinen Selbstzündungseigenschaften ohne Zündlücke den Aromaten nahe, das Tetrahydrobenzol dagegen und naturgemäß auch das Hexahydrobenzol zeigen typisch aliphatische Selbstzündungseigenschaften mit ausgesprochenen Zündlücken.

Das Cyclopentadien und das sich dazu depolymerisierende Dicyclopentadien müssen sich, weil sie konjugierte Doppelbindungen haben, bei Selbstzündungsvorgängen wie eine aromatische Verbindung verhalten, was die Zündkurven (Abb. 4) ebenfalls bestätigen. Dasselbe gilt von dem Tetralin, das ja noch einen intakten Benzolring enthält.

Das Octahydroanthracen weist nun trotz des intakten Benzolkerns eine Zündlücke auf (Abb. 2). Es dürfte dies darauf zurückzuführen sein, daß durch die starke Belastung mit Wasserstoff die festigenden Eigenschaften der noch vorhandenen Doppelbindungen nicht ausreichen, so daß der Zündcharakter ebenso nach der aliphatischen resp. naphthenischen Seite verschoben wird, wie es bei der Belastung mit viel aliphatischen Seitenketten zu beobachten ist. Aus den Zündkurven

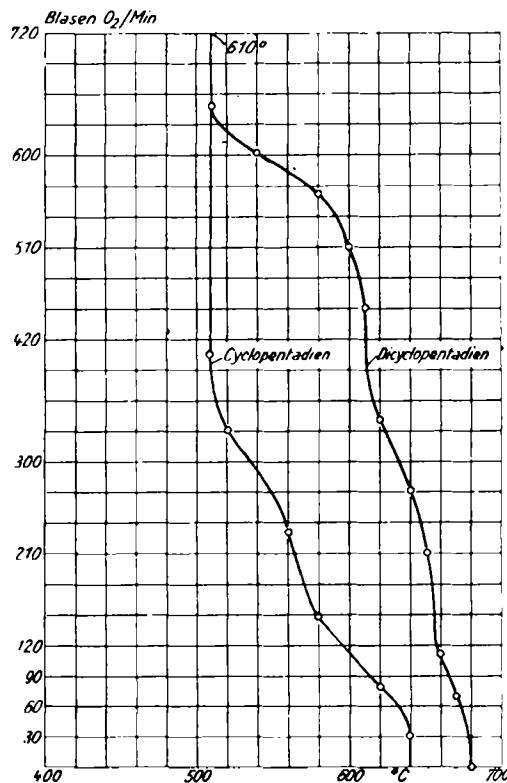


Abb. 4.
Selbstzündungskurven von Cyclopentadien und Dicyclopentadien.

Benzol — Toluol — Xylol — Hexamethylbenzol ist diese Neigung einleuchtend ersichtlich.

Man kann nach den obigen Versuchsergebnissen wohl mit größter Wahrscheinlichkeit aussprechen, daß die Stabilität eines Moleküls in seinem Zündverhalten weitest gehend von seinen Bindungsverhältnissen abhängt und in erster Linie durch das Vorhandensein einer konjugierten Doppelbindung bedingt ist.

Wie verschieden die Stabilität eines Moleküls gegenüber den die Selbstzündung auslösenden Zerfallsvorgängen sein kann, zeigt besonders auch die Größe des Zündbereichs zwischen Selbstzündungspunkt und oberem Zündwert. Aliphatische offene Ketten mit einfacher Bindung haben einen Zündbereich, der ein Viel-

faches der Aromaten beträgt. So liegt z. B. der Zündbereich von Benzol innerhalb 30°, während er bei Octadecylalkohol 310° und bei Stearinsäure sogar 410° beträgt, wobei noch berücksichtigt werden muß, daß der Sauerstoffgehalt eines Aliphaten dessen Selbstzündungseigenschaft vermindert (s. u.). Die Zündbereichsspanne der Naphthene liegt zwischen Aliphaten und Aromaten. Selbstverständlich drückt sich auch der festigende Einfluß der konjugierten Doppelbindung typisch in der Zündbereichsspanne aus.

Für die oberen Zündwerte, d. h. also die Selbstzündungspunkte an erhitzter atmosphärischer Luft, gilt bezüglich des Einflusses der chemischen Konstitution das vom Selbstzündungspunkt Gesagte.

2. Einfluß der Wasserstoffzahl.

Der Einfluß des Verhältnisses von Wasserstoff zu Kohlenstoff, der sogenannten „Wasserstoffzahl“ auf das Verhalten eines Kohlenwasserstoffes bei der Selbstzündung ist umstritten^{a)}.

Tabelle 4.

Nr.	Stoff	Verhältnis C : H	Selbstzündungspunkt °C	Oberer Zündwert °C	Zündbereich °C
1	Anthracen	1 : 0,71	580	770	190
2	Naphthalin	1 : 0,80	630	700	70
3	Benzol	1 : 1	690	720	30
4	Toluol	1 : 1,14	640	730	90
5	Tetralin	1 : 1,2	420	660	240
6	Cyclopentadien	1 : 1,2	510	640	130
7	Xylool	1 : 1,25	610	740	130
8	Octahydroanthracen	1 : 1,28	315	560	245
9	Cyclohexadien	1 : 1,33	360	460	100
10	Hexamethylbenzol	1 : 1,5	375	640	265
11	Isopren	1 : 1,6	440	590	150
12	Diallyl	1 : 1,66	380	500	170
13	Cyclohexen	1 : 1,67	325	520	195
14	Dekalin	1 : 1,8	280	530	250
15	Cyclohexan	1 : 2,0	325	520	195
16	Hexylen	1 : 2,0	325	540	215
17	Heptan	1 : 2,28	300	560	260
18	Hexan	1 : 2,34	296	560	264
19	Pentan	1 : 2,40	300	580	280

In Tabelle 4 sind die verschiedensten Kohlenwasserstoffe ohne Rücksicht auf ihre chemische Konstitution nur nach wachsender Wasserstoffzahl einander gegenübergestellt.

Die Zusammenstellung zeigt, daß eine absolute, d. h. für alle Körperklassen geltende Gesetzmäßigkeit zwischen Selbstzündungspunkt und Wasserstoffzahl nicht besteht. Dasselbe gilt vom oberen Zündwert und von dem Zündbereich zwischen Selbstzündungspunkt und oberem Zündwert. Ganz anders wird das Bild, wenn man die Wasserstoffzahl in Verbindung mit der chemischen Konstitution betrachtet. In den Tabellen 1, 2 und 3 sind die Verbindungen der Tabelle 4 nach einzelnen Körperklassen, nämlich nach Aliphaten, Naphthenen und Aromaten ebenfalls in der Reihenfolge wachsender Wasserstoffzahl gegenübergestellt. Dabei zeigen die Zahlen der Tabelle 1 für Aliphaten, daß bei Verbindungen gleicher Konstitution, insbesondere bei homologen Reihen (Versuch 4, 5, 6) mit wachsender Wasserstoffzahl der Selbstzündungspunkt sinkt, der obere Zündwert dagegen steigt. Isopren

^{a)} Rieppel, Forschungshefte d. V. D. I. 1907, Heft 55. Holm, Ztschr. angew. Chem. 1913, 277. Wollers und Ehmke, Krupp. Monatsh. 1921, I, 12. Saß, Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71, 1287 [1927].

(Versuch 1) mit einer konjugierten Doppelbindung macht, wie früher schon besprochen, eine Ausnahme.

Für die Naphthene läßt sich über den Einfluß der Wasserstoffzahl nichts aussagen, da die in Tabelle 2 zusammengestellten Verbindungen infolge ihrer verschiedenen chemischen Konstitution einen Vergleich nicht zulassen.

Bei Aromaten (Tabelle 3) ist für homologe Reihen (Versuch 3, 4, 5) die oben für Aliphaten besprochene Gesetzmäßigkeit in Abhängigkeit von der Wasserstoffzahl gültig. Dabei muß man sich aber darüber klar sein, daß eine Wasserstoffanreicherung unter Erhaltung des aromatischen Ringsystems immer mit der Einführung aliphatischer Seitenketten verbunden ist. Es liegt also eine untrennbare Verknüpfung dieser beiden Größen vor, so daß man ebenso an Stelle „Wasserstoffzahl“ „aliphatische Seitenketten“ setzen könnte.

Liegen jedoch verschiedene Bindungsverhältnisse im Molekül vor, wie bei Naphthalin und Anthracen (Versuch 1 und 2), oder wird durch Beladung mit viel aliphatischen Seitenketten die Zerfallsneigung des Moleküls erheblich vergrößert, so fällt die Gesetzmäßigkeit betriffs der Wasserstoffzahl weg.

Da die Versuchsergebnisse zeigen, daß auch für das Auftreten einer Zündlücke oder den zur Selbstzündung erforderlichen Sauerstoffbedarf sich aus der Wasserstoffzahl ohne Berücksichtigung der chemischen Konstitution keine „generell“ gültige Gesetzmäßigkeit ableiten läßt, so sind die Begriffe „Wasserstoffzahl“ und „chemische Konstitution“ bei der Deutung von Selbstzündungsvorgängen bei Kohlenwasserstoffen untrennbar miteinander verknüpft.

3. Einfluß des Sauerstoffgehaltes.

Es ist bekannt, daß bei Aliphaten durch den Sauerstoffgehalt des Moleküls dessen Selbstzündungspunkt erhöht wird, so daß z. B. aliphatische Alkohole Eigenschaften zeigen, wie wir sie von den Aromaten kennen.

Tabelle 5.
Selbstzündungseigenschaften von Alkoholen.

Nr.	Alkohol	Formel	Verhältnis C : H : O	Selbstzündungspunkt °C	Oberer Zündwert °C	Zündbereich °C
1	Methyl-	CH ₄ O	1 : 4 : 1	500	535	35
2	Glykol	C ₂ H ₆ O ₂	1 : 3 : 1	500	570	70
3	Aethyl	C ₂ H ₆ O	1 : 3 : 0,5	375	670	295
4	Propyl	C ₃ H ₈ O	1 : 2,7 : 0,33	370	590	220
5	Cyclohexanol	C ₆ H ₁₂ O	1 : 2 : 0,17	350	640	290
6	Oktadecyl	C ₁₈ H ₃₈ O	1 : 2,1 : 0,056	270	580	310

In Tabelle 5 und dem Kurvenbild 5 werden die Selbstzündungseigenschaften verschiedener Alkohole veranschaulicht.

Die Zusammenstellung zeigt, daß die Selbstzündungseigenschaft bei aliphatischen Alkoholen in erster Linie von der „Sauerstoffzahl“, d. h. vom Verhältnis Kohlenstoff zu Sauerstoff im Molekül abhängt, und daß mit Zunahme des Sauerstoffgehaltes auch die Temperaturhöhe des Selbstzündungspunktes und der zur Zündung erforderliche Sauerstoffbedarf zunimmt. Diese Zunahme ist so erheblich, daß sauerstoffreiche aliphatische Alkohole (Versuch 1 und 2) sich in ihren Selbstzündungseigenschaften sehr den normalen Aromaten nähern. Ein ganz geringer Sauerstoffgehalt, wie z. B. beim Octadecylalkohol (Versuch 6), tritt naturgemäß kaum in Erscheinung. Das-

selbe gilt vom Cyclohexanol (Versuch 5), das infolge seines relativ geringen Sauerstoffgehaltes sogar noch eine ausgeprägte Zündlücke zeigt. Der Einfluß des

zeigen. Die Belastung eines sauerstoffhaltigen Moleküls z. B. des Phenols mit Alkylgruppen ruft, wie nicht anders zu erwarten, die früher erwähnten Veränderungen nach der aliphatischen Seite hin hervor (Versuch 6 [Anisol] und 7 [Xylenol]).

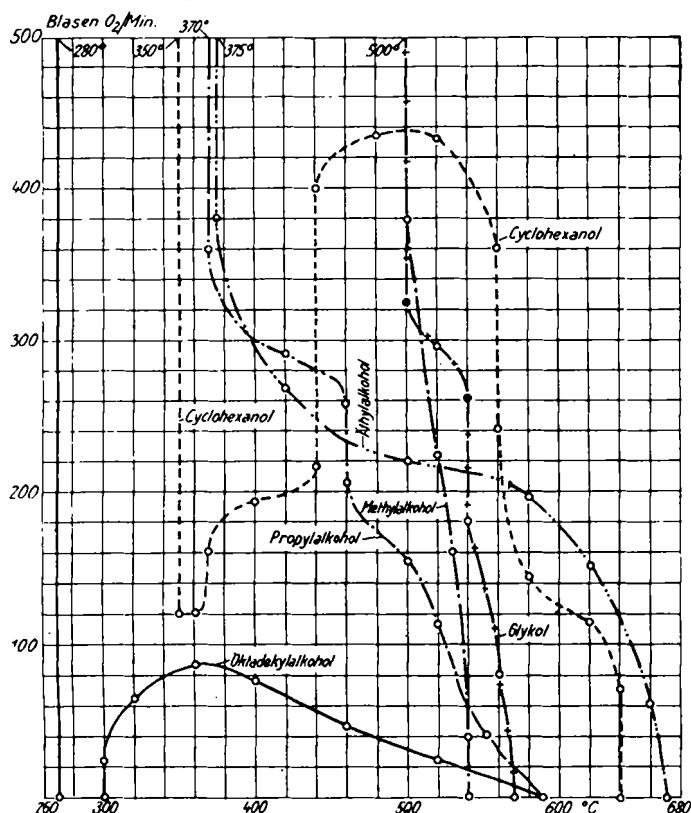


Abb. 5. Selbstzündungskurven von Alkoholen.

Sauerstoffgehaltes zeigt sich jedoch deutlich in der gegenüber Cyclohexan verringerten Zündneigung aus.

Daß lediglich die Wirkung des Sauerstoffs vorliegt, und daß es gleichgültig ist, in Form welchen Radikals der Sauerstoff gebunden ist, geht aus den Ergebnissen der Tabelle 6 und Kurvenbild 6 hervor, bei denen dieselbe Beobachtung wie bei aliphatischen Alkoholen auch bei aliphatischen Carbonsäuren (Versuch 1 bis 3) und Äthyläther (Versuch 4) und naphthenischen Ketonen (Versuch 5 und 6) gemacht wurde.

Gerade umgekehrt wirkt dagegen der Sauerstoff bei Aromaten, wie Tabelle 7 und das Kurvenbild 7 für Phenole zeigen, bei denen mit Zunahme des Sauerstoffgehaltes die Selbstzündungspunkte fallen, d. h. also, die Zündneigung zunimmt. Die Festigkeit des aromatischen Kerns gegenüber Selbstzündungsvorgängen wird also durch kernsubstituierten Sauerstoff verringert. Auch bei Aromaten ist es gleichgültig, in Form welchen Radikals der Sauerstoff in das Molekül eingeführt wird, wie Versuch 4 (Benzoësäure) und 5 (Chinon) der Tabelle 7

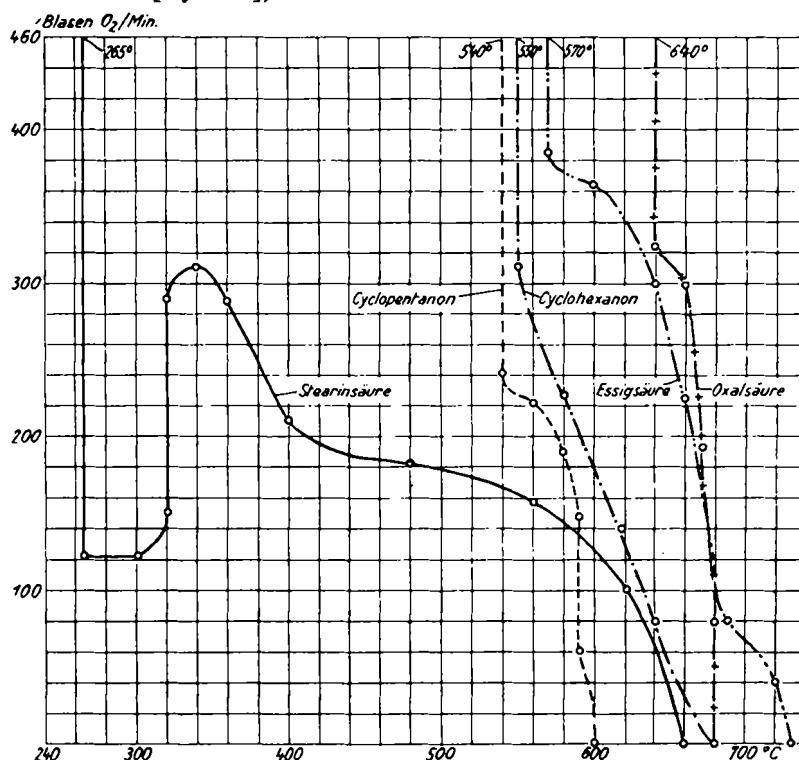


Abb. 6. Selbstzündungskurven sauerstoffhaltiger Aliphatische.

Die Versuche werden fortgesetzt. Über die praktischen Folgerungen und Auswertungen, die sich aus den vorliegenden Beobachtungen insbesondere für die motorischen Verbrennungsvorgänge ergeben und die u. a. dazu beitragen sollen, den Zusammenhang zwischen chemischem Aufbau und Klopffestigkeit von Kraftstoffen aufzuklären, wird später berichtet werden.

Die vorliegenden Versuchsergebnisse zeigen, daß Gesetzmäßigkeiten im Zündverhalten nur innerhalb einer gleichen Körperklasse und auch da nur bis zu gewissem Grade bestehen. Die letzte Entscheidung über die Selbstzündungseigenschaften, vor allem technischer Gemische, kann nur durch praktische Bestimmung der Selbstzündungskurve getroffen werden.

Experimenteller Teil.

Der Zündwertprüfer nach Jentzsch besteht aus einem elektrisch heizbaren Zündtiegel aus V2A-Stahl mit vier gleich großen symmetrisch angeordneten Bohrungen von je 15 mm Durchmesser und 40 mm Tiefe,

Tabelle 6.
Selbstzündungseigenschaften sauerstoffhaltiger Aliphatische.

Nr.	Stoff	Formel	Verhältnis C : H : O	Selbstzündungspunkt °C	Oberer Zündwert °C	Zündbereich °C
1	Essigsäure . . .	C ₂ H ₄ O ₂	1 : 2 : 1	570	730	160
2	Oxalsäure . . .	C ₂ H ₂ O ₄	1 : 1 : 2	640	680	40
3	Stearinsäure . . .	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1 : 2 : 0,011	250	660	410
4	Äthyläther . . .	C ₄ H ₁₀ O	1 : 2,5 : 0,25	200	500	300
5	Cyclopentanon . . .	C ₆ H ₈ O	1 : 1,6 : 0,2	540	600	60
6	Cyclohexanon . . .	C ₆ H ₁₀ O	1 : 1,67 : 0,17	550	680	130

Tabelle 7.
Selbstzündungseigenschaften sauerstoffhaltiger Aromaten.

Nr.	Stoff	Formel	Verhältnis C : H : O	Selbstzündungspunkt °C	Oberer Zündwert °C	Zündbereich °C
1	Phenol	C ₆ H ₆ O	1 : 1 : 0,17	690	690	—
2	Hydrochinon . . .	C ₆ H ₆ O ₂	1 : 1 : 0,33	630	680	50
3	Pyrogallol	C ₆ H ₆ O ₃	1 : 1 : 0,5	510	700	190
4	Benzoësäure . . .	C ₇ H ₆ O ₂	1 : 0,86 : 0,29	475	700	225
5	Chinon	C ₆ H ₄ O ₂	1 : 0,67 : 0,33	575	700	125
6	Anisol	C ₇ H ₈ O	1 : 1,1 : 0,14	560	710	150
7	Xylenol	C ₈ H ₁₀ O	1 : 1,25 : 0,13	540	740	200

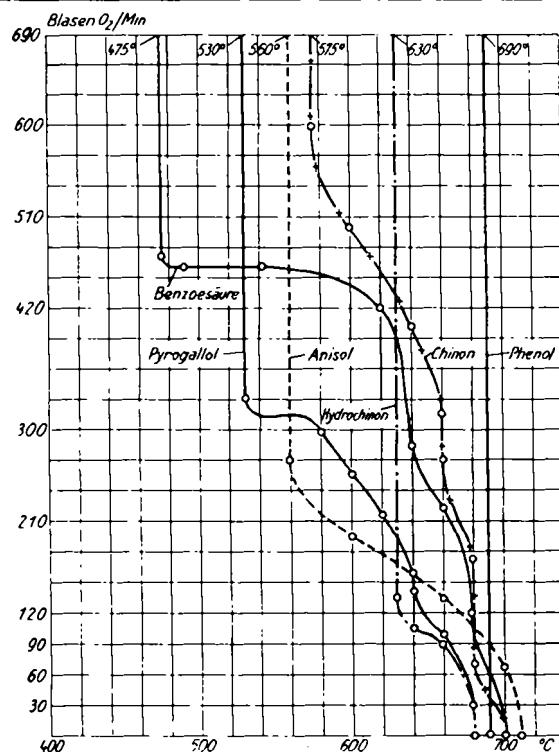


Abb. 7. Selbstzündungskurven von sauerstoffhaltigen Aromaten.

von denen eine für das Thermometer, die drei anderen als Zündkammern dienen. Durch eine zentrale Bohrung von 6 mm Durchmesser und drei radiale Bohrungen von je 3 mm Durchmesser kann jeder der drei Zündkammern gleichmäßig Sauerstoff zugeführt werden, der mit einer geeichten Düse nach Blasen je Minute gemessen wird. Die Düse ist so eingestellt, daß 60 Sauerstoffblasen je Minute 5 cm³ Sauerstoff entsprechen. Die Eingabe der flüssigen Stoffe erfolgte mit Pipette von 1 mm Ausflußöffnung in Tropfen von etwa 0,01 g. Die festen Stoffe wurden in gleicher Menge mit einem kleinen Löffel in die mittlere Zündkammer gegeben. Die Vergasungsteller in den Zündkammern wurden nach jeder Stoff-

eingabe zur Entfernung etwaiger Rückstände und zur Spülung der Kammern ausgewechselt.

Zusammenfassung.

Selbstzündungspunktbestimmungen mit reinen Kohlerwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen aus der Reihe der Aromaten, Aliphaten und Naphthenen wurden ausgeführt, und die für jede Temperatur zur Selbstzündung erforderliche Sauerstoffdichte kurvenmäßig festgelegt. Es ergab sich:

1. Die Selbstzündung ist abhängig von der Temperatur und der Sauerstoffdichte der Umgebung.
2. Zu jeder Selbstzündungstemperatur gehört eine Mindestsauerstoffdichte und zu jeder Sauerstoffdichte eine Mindesttemperatur.
3. Mit steigender Temperatur sind geringere Sauerstoffmengen zur Selbstzündung erforderlich und mit wachsender Sauerstoffdichte verringerte Temperaturen. Bei Aliphaten und Naphthenen, die keine konjugierte Doppelbindung enthalten, existieren oberhalb des Selbstzündungspunktes Temperaturintervalle, bei denen diese Gesetzmäßigkeit ausfällt, was sich in der Zündkurve durch eine Zündlücke offenbart.
4. Die Höhe des Selbstzündungspunktes, der dazu erforderliche Sauerstoffbedarf sowie das Auftreten einer Zündlücke sind in erster Linie von der Zerfallsneigung eines Stoffes abhängig, und diese wiederum von seiner chemischen Konstitution. Es konnte festgestellt werden, daß die konjugierte Doppelbindung die Selbstzündungsneigung herabsetzt und auch für die Stabilität der Aromaten bezügl. ihrer Zündneigung von ausschlaggebender Bedeutung ist.
5. Der Einfluß der Wasserstoffzahl auf das Zündverhalten ist nur unter gleichzeitiger Berücksichtigung der chemischen Konstitution eindeutig.
6. Durch Sauerstoffgehalt im Molekül wird bei Aromaten der Selbstzündungspunkt erniedrigt, bei Aliphaten erhöht.

[A. 56.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Zinn, Phosphorsäure und Kieselsäure in Seidenerschwerungen.

Von Dr. ARTUR SCHOTTE,
Textilforschungsanstalt Krefeld e. V.

(Eingeg. 24. Juni 1932.)

Die drei wichtigsten Bestandteile der anorganischen Erschwerung, nämlich Zinn, Phosphorsäure und Kieselsäure, werden im wesentlichen heute noch, wie vor Jahrzehnten, nach den altbekannten Methoden der Analyse bestimmt. Nach dem Zerstören der Seidensubstanz durch Veraschung wird der Rückstand mit Natriumperoxyd oder Natriumhydroxyd aufgeschlossen. Die Lösung des Aufschlusses wird mit Schwefelwasserstoff zur Bestimmung des Zinns gefällt; im Filtrat wird durch Eindampfen mit Salzsäure die Kieselsäure abgeschieden, anschließend wird die Phosphorsäure mit Ammonmolybdat bestimmt.

Diese Methodik ist zu langwierig und insbesondere für Serienuntersuchungen durchaus ungeeignet. Außerdem bereitet die exakte Bestimmung der nicht sehr großen Mengen Phosphorsäure in den letzten Filtraten häufig Schwierigkeiten.

Verschiedene Vereinfachungen und Verbesserungen des Analysenganges, die vorübergehend versucht wurden,

haben sich nicht durchsetzen können, da sie im Prinzip an dem bisherigen Verfahren festhalten.

Die Bestimmung der Kieselsäure durch Differenzwiegung der Asche, nach dem Abrauchen mit Flußsäure, ist ganz zu verwerfen, da vollkommen falsche Resultate erhalten werden. Andere Aufschlußverfahren, wie das Schmelzen mit Kaliumcyanid u. a., bieten keine Vorteile.

Aus diesen Gründen erschien die Ausarbeitung einer neuen Analysenmethode dringend erforderlich. Bei ihr war der Hauptwert auf eine möglichst einfache, rasch durchzuführende und vollkommen saubere Trennung der drei Hauptbestandteile zu legen.

Hierbei mußte ferner der Gesichtspunkt maßgebend sein, daß die an und für sich durchaus reaktionsfähige Erschwerung nicht durch Glühen in einen reaktionsträgen Zustand übergeführt wird, der nur durch eine Schmelze wieder aufgehoben werden kann. Wird, zur Erfüllung dieses Erfordernisses, die organische Substanz auf nas-