



Die Versuche wurden dann auf das 2-Äthyl-benz-thiazol-jodäthylat ausgedehnt. Hier entstanden mit (I) zwei Farbstoffe, nämlich das zu erwartende, schwerlösliche gelbe Pseudocyanin (II) und reichlicher der leichtlösliche, unbekannte violette Farbstoff (III). Beim Studium der Literatur zeigte es sich, daß dieser Effekt schon einmal beobachtet, aber anscheinend nicht weiter untersucht wurde. Im Franz. Pat. 769754 (Kodak) wird beschrieben, daß aus dem rohen normalen Pseudocyanin (II) Unreinigkeiten von purpurroter Farbe ausgewaschen wurden. Um zu prüfen, ob dieses abnorme Verhalten der 2-Äthyl-cyclammoniumsalze auf diese allein beschränkt ist, wurde 2-Benzyl-benzthiazol-jodäthylat mit (I) zur Reaktion gebracht und gefunden, daß hier ganz besonders leicht der violette Farbstoff entsteht. Ein Pseudocyanin wurde nicht beobachtet. Daß es sich bei den neuen Farbstoffen nicht etwa um Isocyanine (IV) handelt, zeigt die Bestimmung der Absorptionsmaxima, sowie die Prüfung auf sensibilisierende Wirkung. Auch das Verhalten gegen verdünnte Lauge ist anders als bei Iso- und Pseudocyaninen. Vgl. folgende Tabelle:

Formel	Absorptionsmaxima $m\mu$	Sensibilisierungsbereich	Verhalten gegen verdünnte HCl	Verhalten gegen verdünnte NaOH
 (II) C_2H_5	482	bis 550 $m\mu$	langsame Entfärbung	Entfärbung
 (IV) C_2H_5	505	bis 600 $m\mu$	Entfärbung	Entfärbung
(III) Unbekannter Farbstoff	530	keine Sensibilisierung	Rasche Entfärbung, mit NaOH wieder violett	keine Entfärbung

VIII. Fachgebiet Brennstoff- und Mineralölchemie.

(Fachgruppe des V. D. Ch.)

Vorsitzender: Direktor Dr. Bube, Halle.

Sitzung am 9. Juli 1936.

Geschäftliche Sitzung:

Jahresbericht, Kassenbericht, Entlastung des Kassenverwalters.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. K. Neumann, Hannover: „Die Verbrennung in der Dieselmachine.“

Bei der motorischen Verbrennung spielt im Gegensatz zur Verbrennung in Feuerungen die Zeit eine fundamentale Rolle. Da die Drehzahl bei neuzeitlichen Motoren hoch liegt, so ist die Zeit eines Arbeitsspiels klein und beträgt nur wenige hundertstel Sekunden. Es sind deshalb nur hohe Verbrennungsgeschwindigkeiten und kleine Verbrennungsräume brauchbar. Da bei der Dieselmachine flüssiger Brennstoff eingespritzt und mit hochverdichteter heißer Luft verbrannt wird, so hängt die erreichbare Maschinenleistung von den Zustandsänderungen ab, die der Brennstoff bei seinem chemisch-physikalischen Umsatz in die Verbrennungserzeugnisse H_2O und

Die analytische Untersuchung des Farbstoffes (III) (ausgeführt von meinem Mitarbeiter Dr. W. Günther, Privatdozent Dr. M. Boetius, Dresden, und Dr. Schoeller, Berlin) ergab, daß ihm die gleiche Bruttoformel wie dem Pseudocyanin (II) und dem Isocyanin (IV), nämlich $C_{21}H_{21}N_2JS$ zukommt. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Dr. phil. H. Holch, Solln vor München: „Kornverteilungskurven.“

Statistische Angaben über den Anteil der verschiedenen Korngrößen am Aufbau einer photographischen Emulsion sind bisher fast ausschließlich durch Auszählen einer großen Anzahl von Körnern gewonnen worden, nachdem man diese vorher in verschiedene Größenklassen unterteilt hatte. So erhaltene Angaben eignen sich gut, um den Zusammenhang zwischen den photographischen Eigenschaften einer Emulsion und ihrer Kornverteilung zu untersuchen. Will man jedoch die Eigenschaften der einzelnen Größenklassen z. B. von der chemischen Seite kennenlernen, so ist eine Fraktionierung mit Hilfe der Sedimentation im Erd- oder Zentrifugalfeld der einfachste Weg, besonders seit Schlesinger gezeigt hat, daß Korngrößenbestimmungen auch mit nicht erschütterungsfrei laufenden gewöhnlichen Laboratoriumszentrifugen möglich sind. Voraussetzung ist, daß die Körner dem Stokes'schen Gesetz gehorchen. Deshalb wurden nur solche Halogensilbersuspensionen untersucht, deren Körner räumlich möglichst gleichmäßig ausgebildet waren. Folgende Arbeitsweise hat sich bewährt: Die weitgehend elektrolytfrei gewaschene photographische Emulsion wird in geeigneter Verdünnung eine bestimmte Zeit zentrifugiert, die überstehende Suspension vom Bodenkörper abgegossen und erneut zentrifugiert. Das wird wiederholt, solange noch Halogensilber in der Lösung vorhanden ist. Die Analyse der Bodenkörper gibt die Menge des jeweils ausgefallenen Anteils und mit den Zentrifugierzeiten zusammen die Sedimentierkurve. Wertet man diese nach den Gedankengängen Odén's aus, so erhält man rechnerisch oder graphisch die sogenannten Summen- und Kornverteilungskurven. Beiden gemeinsam sind als Abszissen die Radien, die aus den Zentrifugierdaten erhalten werden. Die Summenfunktion bringt nun den Anteil einer Größenklasse (r_1 bis r_2) am Gesamtgewicht als Differenz der Ordinaten zu r_1 und r_2 zur Darstellung. In der Verteilungsfunktion erscheint dieser Anteil als Fläche, die von den beiden Ordinaten zu r_1 und r_2 , der x-Achse und der Kurve begrenzt wird. Auf diese Weise wurde eine große Anzahl photographischer Emulsionen untersucht, um den Einfluß von Änderungen der Herstellungsbedingungen auf die Kornverteilung kennenzulernen. Als Beispiele seien angeführt: Änderung der Gelatine- und Halogenidkonzentration, des Halogenüberschusses, des Jodgehaltes, der Gelatineart usw. Sehr einfach gestalten sich auch Bestimmungen wie die des Jod- oder Farbstoffgehaltes der verschiedenen großen Halogensilberkörner.

CO_2 durchläuft. Der Einspritz- und Verbrennungsvorgang wird in seiner zeitlichen Folge untersucht: Hierbei ergibt sich der Einfluß der Zerstäubung, der Durchschlagkraft der Brennstoffstrahlen, der Luftwirbelung auf die zeitliche und räumliche Gemischbildung. Einblicke in den zeitlichen Verbrennungsverlauf erhält man durch Druck- und Temperaturindizieren. Durch Analyse des bei der Verbrennung ausgesandten und spektral zerlegten Lichtes wird der Reaktionsweg festgelegt, den der chemische Umsatz einschlägt.

Es zeigt sich, daß dieser Umsatz wie bei offenen Flammen über Radikalbildung erfolgt, daß schon vor Einsatz der eigentlichen Verbrennung Verdampfung in erheblichem Maße eintritt und daß die Verbrennungsgeschwindigkeit von einzelnen besonderen Umständen abhängt, die von Einfluß auf Leistung und Betriebseigenschaften der Maschine sind.

Die Umwandlung der flüssigen Phase in die gasförmige Phase ist von Reaktionshemmungen begleitet, die den zeitlichen Verbrennungsverlauf verschleppen. Zum Teil werden sie durch katalytische Einflüsse aufgehoben. Eine kinetische Untersuchung gibt Einblick in die Geschwindigkeitsverhältnisse bei der Verbrennung. Sie zeigt, daß besonders bei Mo-

toren mit hoher Drehzahl große Verbrennungsgeschwindigkeiten angestrebt werden müssen. Für die Verwendung heimischer Brennstoffe bedarf es besonderer Vorkehrungen, damit diese in den kurzen Zeiten der motorischen Verbrennung restlos und mit gutem Wirkungsgrad verbrannt werden können.

Aussprache:

Demski, Aumühle/Hamburg: Der Zündverzöger ist, wie Votr. ausführte, zu verringern durch Erhöhung des Drucks und damit der Temperatur. Mit abnehmender Verdampfungswärme und abnehmender mittlerer Molekulargröße dürfte der Zündverzöger — gleiche Kompressionstemperatur vorausgesetzt — ebenfalls abnehmen.

Dr. M. Marder, Berlin: „Über Zusammenhänge zwischen analytischen Daten und der Zündwilligkeit von Dieselmotorkraftstoffen.“

Nach der bisherigen Anschauung, die in vielen Arbeiten der Fachliteratur zum Ausdruck kommt, bestehen quantitative Beziehungen zwischen der Elementarzusammensetzung und den Heizwerten von Dieselmotorkraftstoffen einerseits und der Zündwilligkeit (Cetenzahl) andererseits nicht. Im Gegensatz dazu werden vom Votr. auf Grund umfangreicher analytischer Untersuchungen Abhängigkeiten zwischen den genannten analytischen Daten und der Zündwilligkeit von Dieselmotorkraftstoffen abgeleitet. Die aufgestellten Beziehungen sind unabhängig von der Herkunft der Kraftstoffe, sie gelten sowohl für die C. F. R.- als auch für jede andere Dieselmotorbauart. Nur erfährt der Verlauf der Abhängigkeit bei Verwendung der in einer anderen Motorbauart gemessenen Cetenzahl eine bestimmte Verschiebung.

Die zwischen Wasserstoffgehalt und Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis aufgefundenen Beziehungen zur Zündwilligkeit lassen sich auch zur Bestimmung der Cetenzahl verwenden. Dagegen schwanken Kohlenstoffgehalt sowie oberer und unterer Heizwert von Dieselmotorkraftstoffen verschiedenen Zündverhaltens nur in sehr engen Grenzen, so daß die bei ihrer Bestimmung unvermeidlichen Meßfehler die an sich vorhandenen quantitativen Beziehungen zur Zündwilligkeit der Kraftstoffe z. T. verdecken. Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung geben auch die vom Votr. kürzlich aufgefundenen Abhängigkeiten zwischen den analytischen Daten und der Dichte von Kraftstoffen¹⁾. Der steile Verlauf dieser Abhängigkeiten läßt wohl eine genaue Ermittlung der Heizwerte und der Elementarzusammensetzung von Kraftstoffen aus der Dichte zu. Umgekehrt läßt sich die Dichte aus diesen Daten nicht mit genügender Genauigkeit entnehmen, obwohl die Beziehungen sicher quantitativer Natur sind. Der Grund ist wiederum in dem ungünstigen Verhältnis zwischen der Meßgenauigkeit und den bei den Kraftstoffen überhaupt auftretenden Unterschieden der analytischen Daten zu suchen.

Bedenkt man, daß nicht nur Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, Heizwerte und Dichte, sondern auch Anilinpunkt, Viskosität, Parachor und Siedekennziffer zur Zündneigung in Beziehung stehen, so kann man den Schluß ziehen, daß der größte Teil der analytischen, physikalischen und motorischen Daten von Kraftstoffen in enger Beziehung zueinander steht und somit auch auseinander abgeleitet werden kann. Für die Zündwilligkeitsbestimmung der Kraftstoffe eignet sich dabei diejenige Konstante am besten, mit der in möglichst einfacher Arbeitsweise die beste Übereinstimmung zwischen motorisch und laboratoriumsmaßig gemessener Cetenzahl erzielt werden kann. Unter diesen Umständen ist die Dichtemethode allen anderen Arbeitsweisen, also auch den neu entwickelten Prüfweisen mit Hilfe des Wasserstoffgehaltes oder des Kohlenstoff-Wasserstoffverhältnisses, vorzuziehen.

Aussprache:

Müller-Cunradi, Ludwigshafen: Die beschriebene Methode mag für die heute gebräuchlichen Dieselmotoren genügend genau sein. Jedoch kann sie grundsätzlich gar nicht allgemein gültig sein, weil Dichte oder C-H-Verhältnis nichts über Strukturaufbau der aliphatischen Kohlenwasserstoffe aussagen, die aber beide für das Motorverhalten von großem Einfluß sind. So haben z. B. n-Heptan und Isooktan praktisch gleiche Dichte und C- und H-Verhältnis, sind aber im Klopfverhalten diametral entgegengesetzt. Bei den Dieselmotorkraftstoffen hatte man statt des jetzt gebräuchlichen

Methylnaphthalins ursprünglich Tetraisobutylbenzol vorgeschlagen, das auf Grund seines verzweigten Aufbaues ein schlechter Dieselmotortreibstoff ist. Dieser Stoff hat das gleiche C-H-Verhältnis wie das vorzügliche Ceten und eine niedrige Dichte. Auch die Korrektur durch die Siedekennziffer kann die Werte nicht richtig machen, wie sich leicht an den verschieden hoch siedenden Isobutylbenzolen zeigen läßt. Man soll deshalb besonders bei Forschungsarbeiten auf neuen Gebieten stets daran denken, daß Dieselmotoren existieren können, die nach der beschriebenen Methode nicht richtig zu bewerten sind. — v. Philippovich, Berlin: Der amerikanische Dieselmotortreibstoff verwendet schon lange Dichte und Anilinpunkt als Maß der Zündwilligkeit, allerdings ist er neuerlich von der Firma, die ihn entwickelte, aufgegeben, weil er bei einigen Dieselmotoren versagte. Es wäre doch zu versuchen, ob die Anwendung der Siedekennziffer auf den Dieselmotortreibstoff oder die Mischungsverhältnisse nicht eine weitere Verbesserung ergeben würde. Sie würde vielleicht auch die Abweichungen der Dichte-Ceten-Beziehung bei synthetischen Produkten verringern, wenn nicht beheben. Ein Laboratoriumsmaß als Ersatz für die Cetenzahl bzw. Zündwilligkeit, das einfach bestimmbar ist, würde sicher begrüßt werden, muß allerdings mit Vorsicht angewendet werden.

Reg.-Rat Dr.-Ing. Hagemann, Berlin: „Grundsätzliche Richtlinien zur Prüfung und Bewertung von Schmiermitteln für Kraftfahrzeuge.“

Brauchbare Prüfmethode, die eine einwandfreie Beurteilung der Eignung und Brauchbarkeit der verschiedenen Schmiermittel zulassen, stehen der Industrie nicht zur Verfügung. Dieser Mangel erschwert die industrielle Entwicklungsarbeit in hohem Maße. Entgegen der bisher vielfach üblichen Arbeitsweise, Grenzwerte für chemische und physikalische Daten festzulegen, ohne genügende Rücksicht, ob diese Daten für die praktische Bewährung eine Aussage machen können, wirbt Votr. für die Schaffung von brauchbaren Prüfmethoden lediglich nach technischen Gesichtspunkten. Im Zusammenhang mit dem Ingenieur und ausgehend von den praktischen Erfahrungen müssen zuerst die Anforderungen festgestellt werden, die bei den verschiedenen Verwendungszwecken an die Schmiermittel gestellt werden. Die in Kraftfahrzeugen verwendeten Schmiermittel unterteilt Votr. in Schmiermittel für Lager — d. h. hoch- und geringbelastete Lager — sowie Schmiermittel für den Motor. Die an diese Schmiermittel gestellten Anforderungen werden in Zusammenhang gebracht mit den in Kraftfahrzeugen auftretenden Beanspruchungen, und hieraus zieht Votr. Schlüsse für die Bewertung und Prüfung dieser Schmiermittel. Dabei stellt sich heraus, daß auf diesem Gebiete der Chemiker noch viel Arbeit zu leisten hat, da ein dringendes Bedürfnis für derartige Bewertungsmethoden besteht. Votr. will die Mitarbeit des Chemikers in der Forschung und der Technik gewinnen. Wenn der Chemiker bei seinen Arbeiten von den praktischen Erfahrungen ausgeht und sich das Ziel nimmt, den wirklichen Bedürfnissen der Praxis zu helfen, dann wird er bestimmenden Einfluß auf die kommende Entwicklung auf dem Schmiermittel-Gebiet gewinnen.

Aussprache:

Graefe, Dresden: Votr. hat selbst angegeben, daß der Flammpunkt kein maßgebender Bewertungsmaßstab für die Güte der Schmieröle ist. Vielleicht setzt er seinen Einfluß ein, um die ungerechtfertigten Ansprüche verschiedener Behörden zum Verschwinden zu bringen, die bei gereinigten Altölen Flammpunkte von 190°, 200° und noch mehr verlangen. Außerdem absorbiert das Öl nach wenigen Kilometern Fahrt so viel Kraftstoff, daß sein Flammpunkt auf 50 oder 60° herabgeht.

Prof. Dr. H. Hock und Dr. O. Schrader, Clausthal: „Der Mechanismus der Autoxydation einfacher Kohlenwasserstoffe als Beitrag zur Kenntnis der Autoxydation von Brennstoffen“ (vorgetragen von H. Hock).

Die Autoxydation spielt auf dem Gebiete der festen Brennstoffe, der Teere und Öle sowie Treibstoffe eine besonders wichtige Rolle. Selbstentzündung, Alterung, Harzbildung usw. sind eng damit verknüpft, aber bislang mehr empirisch als hinsichtlich ihres Reaktionsverlaufes untersucht und geklärt worden.

Der Mechanismus solcher Autoxydationen wurde an 2 Kohlenwasserstoffen verfolgt, die als Bestandteile von Teeren und Ölen besonders interessieren. Bei der schon früher²⁾

¹⁾ Brennstoff-Chem. 17, 181 [1936].

²⁾ H. Hock u. W. Suschke, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 61 [1933].

beschriebenen Selbstoxydation des naphthenisch-aromatischen, sich ungesättigt verhaltenden Tetralins entsteht ein α -Hydroperoxyd, $C_{14}H_{10} \cdot OOH$, von schwach saurem Charakter. Nach neuerlichen Feststellungen führen Sekundärreaktionen bei der Darstellung unter Disproportionierung des Peroxyds zu α -Tetralol und geringen Mengen o-Oxyphenyl- γ -buttersäure.

Das aus Cyclohexen zuerst in größeren Mengen hergestellte Peroxyd³⁾ $C_6H_{10}O_2$ (Kp_1 : 48–50°, d_4^{20} : 1,042) zeigt hinsichtlich der Herstellungsbedingungen und im Verhalten gewisse Analogien, wie die Löslichkeit in Alkalien. Diese jedoch sehr unbeständigen Lösungen liefern unter teilweiser Reduktion bzw. Oxydation des Peroxyds als faßbare Endprodukte vornehmlich Cyclohexenol und Carbonsäuren, darunter Adipinsäure. Mit dieser Reaktion konkurriert eine anscheinend durch OH-Ionen beschleunigte Polymerisation des Peroxyds, die zu zähen, harzartigen Produkten führt, was sich durch Aufbewahrung in Quarzgefäßen weitgehend verhindern läßt. Die auch beim Cyclohexenperoxyd erst bei erhöhter Temperatur einsetzende Säurespaltung führt nicht, wie ursprünglich angenommen, zum Cyclohexandiol, sondern unter Umlagerung und Wasseraddition zu einem Gemisch der stereoisomeren 1,2,3-Cyclohexantrirole, während durch eine zweite, unter Wasserabspaltung nebenher verlaufende Umgruppierung Cyclopentenaldehyd gebildet wird.

Diese leichte Autoxydierbarkeit ungesättigter Kohlenwasserstoffe wirkt sich besonders bei stark olefinischen Treibstoffen (Spaltbenzinen) aus, indem beim Altern Peroxyde entstehen, deren aldehydische und saure Zersetzungsprodukte sowie Polymerisate zur Harzbildung führen. Zuzufolge der jeweiligen besonders ausgeprägten Neigung gewisser Komponenten zur Sauerstoffanlagerung brauchen die durch die Brom- oder Jodzähl festgestellten Doppelbindungen kein Maß der Autoxydierbarkeit zu sein. Das gilt, wie verschiedentlich festgestellt, besonders für die Selbstentzündlichkeit der Steinkohlen. Aber auch hierbei entstehen primär Verbindungen peroxydischer Natur. Denn die schließlichen Reaktionsprodukte (Säuren) sind von derselben Natur wie bei den einfachen ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Auch ist die Zersetzungstemperatur obiger Peroxyde (130°, was ebenso für ein bisher in kleiner Menge erhaltenes Indenperoxyd gilt) gleichzeitig die kritische Temperatur für die Selbstentzündung der Steinkohlen, da nach Erreichung derselben die Zersetzung der primär gebildeten Peroxyde stark beschleunigt erfolgt und zufolge der Wärmeentwicklung zur Selbstentzündung führt.

Sitzung am 10. Juli 1936.

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. K. Bube, Halle: „Beiträge zur Ölerzeugung aus Kohle.“

Zur Ölerzeugung aus Kohle gehören Kohlenförderung und Beförderung, Aufbereitung und Trocknung, Formung, Schwelung, Gasbewegung, Gasreinigung, Konvertierung, Vergasung, Wassergasherstellung, Normaldruck- und Hochdruck-Synthese, Kondensation, Destillation, Cracking, chemische Reinigung als Arbeitsvorgänge, die fast allen Hauptverfahren in wechselndem Ausmaße eigen, nur einzelnen Verfahren teilweise nicht eigen sind, wie in Tabellenform aufgezeigt wird. Kurze Zeiträume gaben bei einzelnen Arbeitsvorgängen in 10–20 Jahren so grundlegende Leistungssteigerungen nach Menge, Grad und Güte, z. B. in Förderung, Trocknung, Formung, Schwelung, Destillation, und können sie weiterhin nochmals ergeben, daß sich die Rechnungsgrundlagen verschoben haben und noch weiter verschieben können.

Bagger, Absetzer, Transportbänder von 1000–1500 t bzw. m^3 Stundenleistung, Trockner mit bis 1200, wohl auch 2500 t täglichem Kohleeinsatz, Schweler mit täglich 250–300 t Briketteinsatz, sind maßgebliche Objekte, die bei Musteranlagen für 100 000–200 000 t Teer zur Anwendung kamen oder kommen können.

Die wirksamen Umstände bei Trommel-, Schnellumlauf-, Mahl- und Zentrifugal-Trocknern mit Rauchgasen, bei Druckdampftrocknern werden erörtert. Möglichkeiten und Ansätze zur Nachtrocknung auf 0% Wasser, ohne oder mit Erhitzung auf höhere Temperatur, ohne oder mit Befreiung von auch anderen Ballaststoffen, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff

und Konstitutionswasser, als Entlastung der Schwelapparate werden gestreift. Die Bedeutung der Formungsart und -güte in Strang-, Ringwalzen- und Walzenpressen für die Verarbeitung und den Brikett- und Kokswert, die Fortschritte in den Koks- und Universalfeuerungen, Wünsche an die Feuerungs- und Apparatebautechnik finden Ausdruck.

Das Studium der Vorgänge bei Schwelern mit Spülgas, mit mittelbarer Beheizung durch chamottene und eiserne Wände, bei Normaldruck- und Hochdruckschwelern, haben einmal die erwähnten Steigerungen im Durchsatz erzielt. Sodann ergeben sich Gesichtspunkte, auch die schon beträchtlichen Fortschritte der Schwelung mit mittelbarer Beheizung zu steigern, wie auch auf dem Druckschmelwege – wie bereits angebahnt – Großleistungen zu erzielen. Die Wärmeumwandlungsleistungen in Feuerungen mit neutralen Rauchgasen weisen Wege auch zu weiteren Großschwelern.

Die Art der anzustrebenden Teer- oder Ölersterzeugnisse, vom geschonten Urteer bis zum stark aufgerackten Teer, kann noch in Diskussion stehen, solange der künftige Bedarf für Explosions- und Dieselmotoren noch offensteht. Dies beeinflusst auch die Teerverarbeitung, in welcher Normaldruckdestillation, Crackdestillation und lösende Zerlegung neuerdings verstärkt wetteifern und vor die Frage stellen, welche Güteansprüche die Antriebsmaschinen in ihrer auch noch unabgeschlossenen technischen Entwicklung demnächst stellen werden.

Die sogenannten Direktverfahren, Kohle- und Teerhydrierung oder *Fischer-Tropsch*-Verfahren, bedürfen nicht eingehender Erörterung, da sie als bekannt vorausgesetzt werden können; ihre Verflechtung mit den erstgenannten indirekten Verfahren ergibt sich aus der Tabelle mit den Einzelvorgängen für die verschiedenen Wege zum Öl aus Kohle.

Aussprache:

Winter, Bochum: Da wir bei der Entgasung der Steinkohle 1. Schwelteer und Halbkoks, 2. Schwelteer und Hochtemperaturkoks, 3. Hochtemperaturteer und Hochtemperaturkoks gewinnen können, und die Schwierigkeiten einer wahlweisen Gewinnung dieser Produkte im Hinblick auf die Möglichkeit 2 heute als überwunden gelten dürfen, dürfte wohl auch der Koksofen zur Schwelung der Steinkohle herangezogen werden können. – Baum, Essen, hält eine eingehende Behandlung der synthetischen Schmieröle in der Fachgruppensitzung des nächsten Jahres für dringend erforderlich.

Prof. Dr. H. Steinbrecher und Dipl.-Ing. Kühne, Freiberg i. Sa.: „Beitrag zur Zerlegung von Mineralölen mit Lösungsmitteln.“

Durch die immer mehr angestrebte Raffination der Mineralöle mit selektiven Lösungsmitteln wird neben der Vermeidung von Verlusten an wertvollen Ölantteilen die Erhaltung der Originalnatur des Öles beabsichtigt. Bei der Bearbeitung dieses Problems wurde die Eignungsprüfung verschiedenartigster Lösungsmittel an einer möglichst großen Zahl organischer Stoffgruppen sowie das Studium des Verhaltens der als brauchbar erkannten Mittel gegenüber rohen Teer- und Erdölen unter gleichzeitiger analytischer Verfolgung ihrer Wirkung als vordringlich erachtet. Von der großen Zahl untersuchter Lösungsmittel erwiesen sich vor allem Vertreter der organischen Säuren, Alkohole, Glykole, Hydriene und Nitrile als besonders geeignet. Sechs dieser Mittel gestatteten in Verbindung mit Eisenchlorid-Salzsäure und schwefliger Säure bei Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen die Zerlegung z. B. eines Braunkohlenteer-Rohöles zunächst in die fünf Hauptstoffgruppen Kreosote, ungesättigte Verbindungen, aromatische Kohlenwasserstoffe, Naphthene und Paraffine. Die nebenher gehende analytische Verfolgung der auswählenden Löslichkeit der einzelnen Mittel auf einem besonders ausgearbeiteten, den Rohölen angepaßten Weg ließ eine befriedigende Übereinstimmung erkennen. Die angebahnte kalte Fraktionierung eröffnet somit nicht nur tiefere Einblicke in die Inhaltsstoffe der Mineralöle, sondern gibt auch Hinweise auf neue Raffinationsmöglichkeiten.

Aussprache:

Vortr. auf Anfrage von Heinze, Berlin: Zu den Versuchen wurden die Braunkohlenteerdestillate bis zum Übergang der Paraffinmasse und außerdem Roherdöle verwendet. Die Bearbeitung der

³⁾ H. Hock u. O. Schrader, Naturwiss. 24, 159 [1936].

Steinkohlenteerdestillate ist vorgesehen. Die weitere Frage, ob die Behandlung mit selektiven Lösemitteln schließlich auch zur Trennung der Paraffine und Naphthene führen könne, wird bejaht.

Betriebsdirektor Dr.-Ing. Schroth, Dresden: „Über die Plastizität von Steinkohlenschmelzen und eine neue Methode zu ihrer Bestimmung.“

Bei der Methode von Foxwell und Mitarb. wird durch eine Schicht Kohle von bestimmter Höhe und Korngröße ein inertes Gas geleitet, während die Kohle in einem elektrischen Ofen eine gleichmäßige Temperatursteigerung erfährt. Mit dem allmählichen Schließen der Capillaren zwischen den einzelnen Kohlenkörnern tritt für das durchströmende Gas ein Widerstand auf, der als Druck gemessen wird und, mit der Erhitzungstemperatur in ein Koordinatensystem aufgezeichnet, eine Druckwiderstandskurve ergibt, die in ihrem Verlauf und in der Höhe der auftretenden Widerstände charakteristisch für backende und nichtbackende Kohlen ist, aber keinen Aufschluß gibt über den wirklichen plastischen Zustand der Kohle in jedem Temperaturbereich.

Die bisher bekannten Apparaturen zur Feststellung der wirklichen Plastizität der Kohle in einzelnen Temperaturbereichen sind mehr oder weniger umständlich bzw. nur innerhalb eines engeren Plastizitätsbereiches verwendbar.

Eine allgemein anwendbare Methode fanden wir, indem wir die Gieslersche Rührvorrichtung, ähnlich wie Endell und Fendius für keramische Zwecke, durch einen Motor antrieben und die Stromaufnahme dieses Motors unter entsprechender Vorsicht zum Maße der Zähigkeit nahmen.

Vergleicht man die mit dieser Rührapparatur gefundenen charakteristischen Temperaturpunkte des Schmelzbeginnes und der Wiederverfestigung mit den entsprechenden Temperaturpunkten einer ohne die apparativen Abwege verschiedener Bearbeiter bestimmten Foxwell-Kurve, so zeigt sich recht gute Übereinstimmung. Es kann also als feststehend angenommen werden, daß eine richtig aufgenommene Foxwell-Kurve mindestens die Breite des Temperaturbereiches des Schmelzzustandes zu bestimmen gestattet. Die Höhe des Druckwiderstandes erlaubt Rückschlüsse auf den wirklichen plastischen Zustand innerhalb gewisser Grenzen. Gleichzeitig gibt die mit der neuen Apparatur aufgenommene Kurve Aufschluß über den Verlauf der Zähigkeit und über den Temperaturpunkt der jeweiligen größten Dünnsflüssigkeit. Sie gestattet auch, durch Vergleichsversuche sich einen Begriff zu bilden, wie dünnflüssig gegebenenfalls die Kohlenschmelze werden kann. Vergleicht man nämlich die Zähigkeit einer Mischung von 65 Teilen Kolophonium mit 35 Teilen Terpentinöl bei verschiedenen Temperaturen durch Messung in unserer neuen Apparatur mit den Ergebnissen, die dasselbe Material im Höppler-Viscosimeter zeigt, so ergeben sich Werte, die zwischen 1 und 7 Kilopoisen liegen, ein Grad von Dünnsflüssigkeit also, der weit unter dem aller in der Technik gebräuchlichen Petrol-Bitumina liegt. Hierdurch wird es auch erklärlich, warum gewisse Kohlen unter besonderen Umständen einen Koks mit Poren bis zu 15 mm Dmr. und Wandstärke dieser Poren von weniger als 0,1 mm bilden können.

Aussprache:

Lichtenberger, Stuttgart. — Macura, Breslau: Auch bei dieser Methode der Plastizitätsbestimmung ist festzustellen, daß nicht die wahre Plastizität der Kohle, d. h. der Kohlesubstanz selbst, sondern die Plastizität des Systems Kohle + Gasblasen bestimmt wird. Gibt es eine bestimmte Deutung für die einzelnen Zacken der Plastizitätskurve, abgesehen von den Spitzen, die bei der Erweichung der Kohle gebildet werden? — Vortr.: Vielleicht gehen an diesen Stellen einzelne Gefügebestandteile in die erweichende Masse ein. Die nähere Behandlung dieser Erscheinung ist in Aussicht genommen. — Demski, Aumühle b. Hamburg: Durch eigene Versuche ist vor einigen Jahren festgestellt worden, daß die Widerstandsverhältnisse (Gasdurchlässigkeit während der Erweichung der Kohle) und damit selbstverständlich auch die Zähigkeitsänderungen während des plastischen Zustandes, wesentlich abhängen von dem Temperaturgradienten der Erwärmung. Das Verhalten der Kohle im Entgasungs-ofen in bezug auf Plastizität ist infolgedessen u. a. eine Funktion der Entgasungstemperatur, der Kammerbreite und auch des Wassergehaltes der Kohle. (Wegen der hohen Verdampfungswärme des Wassers kann der Temperaturgradient u. U. bei sonst gleichen Entgasungsbedingungen durch wesentliche Veränderung des Feuchtigkeitsgehaltes merklich geändert werden, und damit

auch der Verlauf der Plastizitätskurve der Kohle bei der Entgasung.) Solange also nicht eingehend erforscht ist, in welchem Maße der Temperaturgradient der Erwärmung die Plastizität verändert, werden derartige Messungen nur Vergleichswerte von Kohlen darstellen, die an die Versuchsanordnung gebunden sind.

Dr. habil. R. Heinze und Dr. M. Marder, Berlin: „Über die Bestimmung des Kreosotgehaltes von Teerölen.“

Es ist bekannt, daß die bisher verwendeten Arbeitsweisen zur Bestimmung des Kreosotgehaltes von Teerölen genaue Werte nicht liefern. Abgesehen davon, daß verschiedene Bearbeiter unterschiedliche Werte bei der Bestimmung erhalten, treten Fehler auf, die in der Art der jeweilig vorhandenen Kreosote und Neutralöle begründet sind. Es wurde deshalb versucht, durch systematische Untersuchungen die Abweichungen der nach den einzelnen Methoden gefundenen Kreosotgehalte von den tatsächlich vorhandenen festzulegen. Dabei wurde in der Weise verfahren, daß man den Kreosotanteil einer großen Zahl von Teerölen ebenso wie ihre Neutralöle isolierte und in bestimmten, genau abgewogenen Mengen mischte. Der Kreosotgehalt der so hergestellten Teeröle wurde nach den verschiedenen bekannten Methoden und zwar nach der 3-Schichten-, der gravimetrischen und der Differenzmethode gemessen.

Es wurde festgestellt, daß die bei mehrmaliger Wiederholung auftretenden Schwankungen gegenüber den in der Art der Kreosote begründeten Abweichungen klein sind. Die gravimetrische und die 3-Schichten-Methode erwiesen sich als wenig geeignet. Dagegen erhält man nach der Differenzmethode für technische Zwecke gut brauchbare Kreosotwerte, wenn man den nach dieser Arbeitsweise praktisch ermittelten Wert mit einem Korrekturfaktor multipliziert. Nach den bisherigen Untersuchungen erwies sich der Faktor 0,85 als der brauchbarste. Dieser Faktor ergibt sich aus dem experimentellen Befund, daß der bei der Differenzmethode auftretende Fehler mit steigendem Kreosotgehalt und bis zu einem gewissen Grade auch mit wachsender Siedekennziffer des zu untersuchenden Öles etwa proportional zunimmt.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Kreosotanteilen in Teerölen läßt sich auf Grund der Dichteunterschiede zwischen dem zu untersuchenden Teeröl und dem entkreosotierten Öl einerseits und zwischen dem Kreosot und dem Neutralöl andererseits ableiten, denn die Dichte eines Teeröles setzt sich additiv aus derjenigen des Kreosots und der des Neutralöles zusammen. Da der Dichteunterschied zwischen Kreosot und Neutralöl etwa 0,1500 beträgt, und die Dichte auf etwa $\pm 0,0002$ genau gemessen werden kann, kann man mit Hilfe der Dichteunterschiede den Kreosotgehalt mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 1/10\%$ angeben. Man ist zudem weder von der Höhe des Kreosotgehaltes, noch von der Art des Teeröles abhängig; man vermag den Kreosotgehalt von rohen Braunkohlenteeren ebenso anzugeben wie den von Destillaten. Bei niederen Kreosotgehalten läßt sich eine Vereinfachung der Arbeitsweise durch Festsetzung einer mittleren konstanten Kreosotdichte vornehmen, so daß es zur Durchführung dieser vereinfachten Methode nur notwendig ist, die Dichte des zu untersuchenden und die des entkreosotierten Öles zu messen.

Aussprache:

Bube, Halle: Nachdem die Kreosotbestimmungen zu großer Genauigkeit gebracht wurden, besteht der Wunsch, die entkreosotierten Öle durch genaue Elementaranalyse im Restsauerstoffgehalt zu kontrollieren (auch im Rest-Schwefelgehalt), um so auch Anhaltspunkte über den wohl vorauszusetzenden Gehalt an auch anderen „Neutralöl“-Begleitern zu bekommen, die, ähnlich wie die sauren Kreosote, Nebenerscheinungen beim Dieselmotor, beim Spalten usw. zeigen oder möglich machen.

Dr. W. Bielenberg und Dr. F. Schwarz, Freiberg i. Sa.: „Studien über Alterung und Farbänderung von Ölen.“

Die Koetschauschen Farbmessungen werden auf ein Braunkohlengelböl übertragen. Es wird dabei gefunden, daß der geradlinige Verlauf der log K-Kurven sich über einen größeren Teil des Spektrums ausdehnt, wenn man auf die Abszisse statt der Wellenlängen die Wellenzahlen/cm aufträgt. Der aus der Neigung dieser Geraden gegen die Abszisse von Koetschau hergeleitete Farbtyp gewinnt dadurch an Ausdehnung und Sicherheit. Im übrigen ergeben sich ganz ähnliche Be-

obachtungen wie bei den von *Koetschau* untersuchten Erdölprodukten. — Untersucht wird ferner die Alterung eines technischen Gelböles vor und nach Behandlung mit verschiedenen Raffinationsmitteln. Der Alterungsgrad wird einerseits bestimmt mittels Säure- und Verseifungszahl, andererseits an Hand der Farbmessungen. Es bestätigt sich ein gewisser Parallelismus zwischen den Ergebnissen beider Untersuchungsmethoden, wie ihn *Koetschau* bei Erdölprodukten bereits gefunden hat. Darüber hinaus lassen aber die bei den Untersuchungen zutage getretenen Änderungen der Farbtiefe und des Farbtyps erwarten, daß die Farbmessungen eine wertvolle Ergänzung der anderen Untersuchungsmethoden bilden und in Verbindung damit tiefere Einblicke in die Alterungsvorgänge gestatten werden, als dies bei alleiniger Verwendung chemischer Kennzahlen möglich ist.

IX. Fachgebiet Fettchemie.

(Fachgruppe des V. D. Ch. und Deutsche Gesellschaft für Fettforschung.)

Vorsitzender: Prof. Dr. Schrauth, Berlin.

Sitzung am 9. Juli 1936.

Wissenschaftliche Sitzung:

• Prof. Dr. P. A. Thießen, Berlin: „*Feinbau, Ladungsverteilung und Zusammenschluß der kolloiden Micellen der Seifen.*“

Die Strukturlehre der Kolloide führt deren charakteristische Eigenschaften auf Größe, Gestalt, Raumerfüllung, Betrag und Verteilung der elektrischen Ladungen der kolloiden Partikeln zurück. Wesentliche Voraussetzung dafür ist die genaue Kenntnis der stofflichen Natur der zerteilten Substanz und ihrer möglichen Änderungen. Alle diese Bedingungen werden für organische Micellkolloide am besten erfüllt bei den Seifen als den Alkalisalzen langkettiger höherer Fettsäuren. Diese stellen gegenwärtig das leistungsfähigste und vor allem entwicklungsfähigste Modell eines Micellkolloides dar; sie sind dazu berufen, die Erkenntnis der organischen Kolloide auf exakter Basis sehr nachhaltig zu fördern. Die Untersuchung der stofflichen Natur der Seifen bot erhebliche Überraschungen. Es ergab sich, daß die Alkalisalze der Fettsäuren in zwei verschiedenen stabilen Modifikationen auftreten, deren Entstehung vom Lösungsmittel abhängt, und die durch eine monotrope Umwandlung verbunden sind. Darüber hinaus tritt noch eine besondere Art von Umwandlungen auf, die bisher ihrem Typ nach völlig unbekannt war und an den fettsauren Salzen entdeckt wurde: die genotypische Umwandlung. Beide Arten von Umwandlungen nehmen starken Einfluß auf das Verhalten der Seifen in Zerteilungsmitteln. Die bis ins einzelne aufgeklärte räumliche Struktur der fettsauren Alkalisalze läßt exakte Angaben zu über die Verteilung der Ladungen sowie über die Ursachen der eigenartigen Gestaltung der kolloiden Micellen. Ebenso läßt sich der Zusammenschluß der kolloiden Micellen auf Grund ihres Feinbaus und der Ladungsverteilung exakt deuten. Die Seifen bieten den bisher einzigen Fall, in dem die charakteristischen Eigenschaften der reinen zerteilten Substanzen sowie ihres Verhaltens zu Zerteilungsmitteln, die Entstehung der flüssigen kolloiden Zerteilung, die Gelbildung u. a. m. nahezu erschöpfend auf das molekulare Gefüge zurückgeführt werden konnten.

Prof. Dr. H. P. Kaufmann, Münster i. W.: „*Dien-Synthesen auf dem Fettgebiet.*“

Vortr. bespricht die Bedeutung der quantitativen Bestimmung von Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen in der Fettchemie. Da die bisherigen Methoden der Analyse ungesättigter Fettsäuren unzureichend sind, wurden Dien-Synthesen nach *Diels* und *Alder* durchgeführt. Es gelang, mit verschiedenen Fettsäuren einwandfrei zu identifizierende Additionsprodukte darzustellen. Die Hauptaufgabe wurde jedoch in einer einfachen quantitativen Bestimmung dieser Reaktion erblickt. Es gelang, erstmalig Dien-Synthesen maßanalytisch zu verfolgen. Unter Verwendung von Lösungen des Maleinsäureanhydrids bestimmten Titrern wurden Fett-

Aussprache:

Graefe, Dresden: Die Farbstoffe der Braunkohlenteeröle sind ganz anderer Natur als die der Erdöle. Während man ein Erdöl durch Filtration durch Fullererde weitgehend entfärben kann, versagt dies bei Braunkohlenteerdestillaten. Behandelt man aber Braunkohlenteeröle durchgreifend mit Schwefelsäure, so wirkt dann überraschenderweise auf einmal der Entfärber auf das so behandelte Öl. — Bube, Halle: Die Gelböl-Farbumtersuchungen könnten nahelegen, die Farbstoffkonzentration durch Destillation ohne sonstige substantielle Veränderungen im Rückstand zu erhöhen, im Destillat zu erniedrigen, wobei sich u. U. herausstellen könnte, daß die Farbe mit den Alterungserscheinungen in der Ölhauptmenge nicht zusammenhängt. Der Farbstoff könnte sich in beachtlichem Grade widerstandsfähig gegen Schwefelsäure und Lauge erweisen. Interesse könnten auch die photochemisch umkehrbar reagierenden Gelbfarbstoffe der Gelböle bieten.

säuren bzw. Ester derselben quantitativ erfaßt, und zwar allein und in Gemischen. Vortr. bezieht das Ergebnis auf den Verbrauch von äquivalentem Jod und berechnet daraus „Dien-Zahlen“ der Fette. Diese sind für die wissenschaftliche Fettanalyse ein wichtiges Hilfsmittel.

Aussprache:

Halden, Graz: Die neue Methode der Bestimmung der Dienzahl wird nicht nur für die Statik, d. h. den momentanen Zustand eines Öles, wertvoll sein, sondern auch für die Dynamik der Fette, d. h. für die biologische Fettsynthese. Diese Frage ist für die physiologische Chemie eine der wichtigsten wegen der vielen Beziehungen der Fette und Lipide zum Gesamtstoffwechsel.

Prof. Dr. S. Skraup, Würzburg: „*Fettstoffwechsel im Organismus, im besonderen die Bedeutung der ungesättigten Fettsäuren.*“¹⁾

In allen natürlich vorkommenden Fetten enthalten die Fettsäuren (die für den Stoffwechsel allein wesentliche Komponente) eine gerade Zahl von C-Atomen, wie es den Vorstellungen *Neubergs* über den biologischen Aufbau der Fettsäuren (letzten Endes aus Acetaldehyd) entspricht. Nach *Knop* verläuft auch der biologische Abbau der Fettsäuren paarig, also es wird jeweils die um zwei C-Atome ärmere Fettsäure gebildet; Permanganatoxydation von Fettsäuren lieferte dem Vortr. ausschließlich Oxalsäure, was ebenfalls für paarigen Abbau spricht. Wesentliches Zwischenprodukt des biologischen Abbaus sind β -Ketonsäuren („ β -Oxydation“), als deren letzte die Acetessigsäure erscheint. Ist deren normaler Abbau, etwa die Säurespaltung der Ketonsäure, gehemmt (Acidosis), so tritt als Produkt der Ketonspaltung Aceton auf mit seinen schweren Folgeerscheinungen. Diese könnten vermeidbar sein, wenn der Organismus an Stelle der gewöhnlichen geradzahligen Fettsäuren künstliche ungeradzahlige abbaute, wobei höchstens der viel weniger schädliche Acetaldehyd statt des Acetons auftreten könnte. In diesem Sinne wollen *Mc. Kee* und Mitarbeiter Erfolge mit „Intarvin“ erhalten haben, dessen Auffassung als Margarinsäureglycerid chemischer Kritik nicht standhält. — Präparate einwandfrei ungeradzahliger Fettsäuren, nach *Skraup* und *Schwamberger*²⁾ erhältlich, wurden der *Grafeschen* Methode langdauernder Respirationsversuche am Hund unterworfen, bei denen natürliche Fette innerhalb der ersten Stunde ein Absinken des Respirationsquotienten (R.-Qu.) auf etwa 0,71 ergeben, während dieser Effekt bei Verfütterung von ganz gesättigten Glyceriden der Tri- und Undekansäure ausblieb. Erst eine kleiner Zusatz ungesättigter Fettsäuren (vom Ölsäuretypus) ergibt normale Verbrennung solcher Gemische und läßt (da auch ein Vielfaches der verwandten Menge des ungesättigten „Initiators“ für sich allein kein Absinken des R.-Qu. bewirkt) die biologische Bedeutung der ungesättigten Anteile im Fettstoffwechsel darin erblicken, daß ihre Art und Menge die Geschwindigkeit des Abbaus der gesättigten Fettsäuren als der eigentlichen Calorienquelle entscheidend

¹⁾ Vgl. a. diese Ztschr. 47, 274 [1934].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 462, 135 [1928].