

# Über Mitscherlich und Liebig

## Aus dem Brief eines Berliner Studenten (1844)

Eingeg. 11. Juni 1937

Vorbermerkung der Redaktion:

Herr Studienassessor H. Borchert, Ilfeld-Südharz, hatte die Liebenswürdigkeit, der Redaktion den Brief—datiert vom 12. Februar 1844—eines Studenten namens Hermann Cramer an den gräflichen Regierungsdirektor Sporleder in Wernigerode zu übermitteln. (Das Originalschreiben befindet sich im Besitz von Amtsgerichtsrat Grosse in Wernigerode.) Der Briefschreiber berichtet zunächst über die Ausführung einiger Aufträge und kommt dann auf das Leben an der Berliner Universität im allgemeinen und auf Liebig und Mitscherlich im besonderen zu sprechen. Die Schilderung Hermann Cramers ist von so großer Unmittelbarkeit, daß wir sie im folgenden wiedergeben.

Wir knüpfen daran die Bitte, alles was unseren Lesern an derartigen Zeugnissen aus dem „chemischen Leben“ der Vergangenheit in die Hände kommt, entweder im Original oder in Abschrift der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Herrn Dr. M. Pflücke\*), Berlin W 35, Sigismundstraße 4, zugänglich zu machen.

In diesem Semester ist hier viel Interessantes an der Universität passirt, sowohl unter den Studenten, als in öffentlichen Vorträgen. *Nauwerk* liebt ein Publicum über Staatsformen u. *Gneist* eines über Geschworengerichte, die beide, zumal aber das erste, mit einer Freisinnigkeit u. Freiheit behandelt werden, die den größten Enthusiasmus erregen; man ist aber schon mehreremal besorgt gewesen, es würde *Nauwerk* das Auditorium geschlossen werden. Ein anderer Mann, von dem man ähnliches erwartet hatte, ist aber in Berlin verwandelt aufgetreten; es ist der berühmte Romanist *Huber*, der, früher auf das entschiedenste einer liberalen Richtung angehörend, jetzt dem absolutesten Absolutismus das Wort redet. Der preußische Staat soll diese ehrenwerthe Sinnesänderung durch jenes Berufung nach Berlin anerkannt u. belohnt haben!!! Eine Vorlesung, die gegenwärtig d. Interesse in Anspruch nimmt, ist *Mitscherlichs* organische Chemie; natürlich neben dem Lehrvortrage eine beständige Polemik gegen *Liebig*, u. wie ich überzeugt bin, in vielen Punkten eine glückliche; aber er ist trotzdem mit seiner schwerfälligen Gründlichkeit, die ihn alle Augenblick in Confusion, u. oft die greulichste stürzt, eine unglückliche Erscheinung gegen einen so genialen Mann, wie *Liebig*, u. ich glaube, man kann aus jenes Fehlern u. Fehlgriffen mehr lernen, als aus *Mitscherlichs* richtigen Angaben. Sie sehen, so urtheilt die

leichtsinnige junge Welt, die sich so gern durch das Äußere bestechen u. hinreißen läßt; aber das Recht des Genies steht nun anerkannt einmal höher, als d. Recht des fleißigen Arbeiters, und eines seiner besten, u. auch oft in Anspruch genommenen Vorrechte ist das, daß es sich, wie man sagt, vergaloppiren darf, während jenem kein Schritt über die Schnur verziehen wird. *Liebig*s Bild steht jetzt hier in den Kunsthändlungen aus, ein schöner, genialer Kopf, wie ein Dichterportrait, es fehlt dem Gesichte aber an festem, bestimmten Charakter, d. Stirn ist hoch u. breit, aber sanft wie eine Frauenstirn, die Augen sehen etwas schwärmerisch u. vergeistigt tief unter ihr her, wie von langem, nächtigen Verkehren mit geliebten Bildern u. Phantasien. Alles das macht ihn im höchstem Grade interessant, ich habe ein paar junge Damen den schönen Kopf mit großer Andacht betrachten sehen. *Mitscherlich* behandelt ihn übrigens ganz sonderbar; er nennt ihn nie bei Namen, wenn er ihn erwähnt; er sagt dann „in einem Buche, was kürzlich großes Aufsehen gemacht hat, wird behauptet etc.“ u. so ähnlich. Zwei mal griff er Analysen von ihm direkt an, aber auch dann sagte er nur: „Analysen, die in *Liebig*s Laboratorium gemacht sind etc.“ Er soll übrigens im Begriff stehen, seine eigene organ. Chemie herauszugeben, wenigstens hat er bestimmt seit langer Zeit frühere Untersuchungen revidirt u. viele neue angestellt. Seine Vorträge sind hauptsächlich für Mediciner und Fabrikanten eingerichtet.

[A. 112.]

\*) Vgl. dessen Aufsatz diese Ztschr. 50, 761 [1937].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### II. Welterdölkongreß. Paris, 14. bis 19. Juni 1937.

Rund 1600 Fachleute, viel mehr als erwartet worden waren, Delegierte aus 36 Ländern, nahmen offiziell und inoffiziell an der Tagung teil. In etwa 400 Vorträgen und Berichten wurden in der Maison de la Chimie die Erkenntnisse der neuesten wissenschaftlichen Forschung und die Erfahrungen des praktischen Betriebes ausgetauscht.

Es gibt wohl kaum eine wissenschaftliche oder technische Frage, die auf dem Pariser Kongreß nicht behandelt worden wäre. Erforschung des Erdreiches, Bohrtätigkeit, Produktion, Raffination sind ebenso ausgiebig zur Erörterung gelangt, wie die Probleme der Anwendung der Öle, Bewertung und Prüfung, des Arbeitsmaterials, der Normung, des Bergrechtes, der Zollgesetzgebung, Statistik usw. Da die Aufgaben und Zielsetzungen des Kongresses vor allem wissenschaftlich-technischer Natur waren, so ist es nicht erstaunlich, daß manche wirtschaftlichen Fragen nicht so erörtert wurden, wie es im Rahmen eines solchen großen Kongresses wünschenswert gewesen wäre.

#### Alterung.

H. Richter, Berlin: „Die Auswahl und Pflege der Transformatoren- und Schalteröle.“

Um den Verbraucher vor der Verwendung ungeeigneter Ölezeugnisse zu schützen und ihm die Auswahl des geeigneten Öles zu erleichtern, hat man in Deutschland bereits 1911 Lieferbedingungen aufgestellt. Unter Berücksichtigung der weiteren wissenschaftlichen und technischen Erkenntnisse entstanden die VDE-Vorschriften, die durch Festlegung der Eigenschaften dieser Öle eine Beurteilung ihrer Eignung im Neu- oder Anlieferungszustand gestatten. Einen weiter gehenden Beistand vermitteln die Betriebsanweisungen, die von der Wirtschaftsgruppe Elektrizitätsversorgung erteilt wurden. Diese Anweisungen gestatten das betriebliche Verhalten der Transformatoren- und Schalteröle im Neuzustand voraus zu bestimmen und damit die Auswahl der geeigneten Ölsorten zu treffen. Weiterhin geben sie die Verwendbarkeitsgrenzen für die Gebrauchsöle

au, und in ihrem betrieblichen Teil beziehen sie sich auf die Behandlung der Öle und deren Pflege. Schließlich hat die deutsche Normung der wichtigsten Öl eigenschaften und ihrer Bestimmungsverfahren dazu beigetragen, nur gütig einwandfreie Öle zur Verwendung kommen zu lassen.

Vortr. geht dann auf die Auswahl der Öle je nach ihrem Verwendungszweck ein und gibt die zulässigen Viscositäts-werte für Freiluftanlagen und solche in gedeckten Räumen an. Er will bei der Bestimmung des Stockpunktes auch den Trübungspunkt berücksichtigt wissen, wenn auch geringe Paraffinausscheidungen nichts schaden. Es folgt die Auswahl nach der Beschaffenheit, die durch eine Reihe von Merkmalen hinsichtlich Reinheit, Herstellungsart, Alterungsneigung und Betriebssicherheit gekennzeichnet ist. Über den Grad der Raffinationsbehandlung unterrichten das spez. Gewicht, die Säure- und Verseifungszahl, der Aschegehalt und das Verhalten gegen konz. Schwefelsäure; das spez. Gewicht eines Öles sinkt bekanntlich mit dem Grade seiner Ausraffinierung, somit lässt das Öl mit dem niedrigeren spez. Gewicht auf schärfere Ausraffinierung schließen.

Auch das beste Öl kann aber zu Betriebsstörungen Anlaß geben oder nach kurzer Benutzungsdauer unbrauchbar werden, wenn ihm nicht im Betriebe die entsprechende Pflege zuteil wird. Die Wertung des Öles setzt bereits bei der Lieferung ein und erstreckt sich zeitlich auf die gesamte Benutzungsdauer. Auch der Aufbau des Apparates und die Verwendung geeigneter Baustoffe tragen dazu bei, dem erstrebten Ziele höchster Betriebssicherheit und langer Benutzungsdauer nahe zu kommen.

Müller, Straßburg: „Über die katalytische Alterung von Mineralölen.“

An Hand zahlreicher Versuchsergebnisse berichtet Vortr. über bis in Einzelheiten gehende Untersuchungen über die Oxydation von Transformatorenölen unter genau festgelegten Bedingungen. Bei der Untersuchung der Oxydationsprodukte beschränkt sich Vortr. nicht auf die üblichen Methoden, wie Ausfällen der erhaltenen Produkte oder Messung des absorbierten Sauerstoffs. Genaue Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Oxydation in geschlossenem Gefäß, bei Verwendung gelöster Katalysatoren und bei Bestimmung von Radikalen als Funktion der Menge absorbierten Sauerstoffs werden ermittelt. Die Alterung ergibt andere Werte, je nachdem das Öl mehr oder weniger raffiniert ist. (Ob es vom Vortr. richtig war, seine Ergebnisse zu verallgemeinern bei Verwendung nur eines Öles, sei dahingestellt.) Zum Schluß schlägt Vortr. eine allgemeine Alterungsmethode vor.

E. Vellinger u. Saito, Straßburg: „Die Verwendung von Antioxydationsmitteln in Transformatorenölen.“

Die Stabilisierung der überraffinierten Transformatorenöle durch Inhibitoren wurde in Funktion der Temperatur, der Konzentration und in Anwesenheit von Oxydationsbeschleunigern, wie Kupferstearat und metallisches Kupfer, untersucht. Ein Dauererfolg zeigte sich nur dann, wenn diese Mittel im Überschuß und in fester Phase vorliegen. Die Anwesenheit der Oxydationsbeschleuniger vermindert i. allg. die Wirksamkeit der Inhibitoren, u. zw. wenig bei metallischem Cu, dagegen sehr bedeutend bei Kupferstearat. Als Oxydationsbeschleuniger wurden aromatische Amine verwendet. Vortr. stellten ebenfalls fest, daß in manchen Rohöldestillaten natürliche Antioxydationsmittel vorhanden sind.

A. Maillard u. Chibaeff: „Die Wirkung von elektrischen Füßen und elektrischen Lichtbögen auf Mineralöle.“

Diese Arbeit wurde mit einer Hochspannungsvorrichtung unternommen, die erlaubt, einen bestimmten, ziemlich konstanten elektrischen Lichtbogen im Öl hervorzubringen. Nach einer genügend großen Anzahl Entladungen kann man eine Anreicherung von schweren, im Öl unlöslichen Produkten feststellen. Die Hochspannungsversuche haben gezeigt, daß man brennbare Gasmischungen ohne Einwirkung von Funken zur Explosion bringen kann.

Dr. K. Noack, Berlin: „Über Methoden zur Ermittlung der Alterungsneigung von Schmierölen für Kraftfahrzeuge“<sup>1)</sup>.

Die derzeitigen deutschen technischen Lieferungsbedingungen von Schmierölen für Kraftfahrzeuge werden den prak-

<sup>1)</sup> Vgl. Beiheft zu den Zeitschriften des VDCh, Nr. 28: Bericht über die Sondertagung der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des VDCh am 19. März 1937 in Berlin. Verlag Chemie, Berlin.

tischen Bedürfnissen nicht gerecht, weil u. a. Anforderungen bezüglich Alterungsneigung dieser Öle fehlen.

Bezüglich der Ermittlung der Alterungsneigung von Ölen war ein Vergleich der verschiedenen Alterungsmethoden miteinander erforderlich. Für diese Untersuchungen wurden 8 Öle verschiedener Herkunft und Aufbereitungsart herangezogen. Die Alterung erfolgte nach der Indiana-Methode, der Deutschen Schiedsmethode, der Methode des Britischen Luftfahrtministeriums, der Oxydatormethode von Evers u. Schmidt, der Hackford-Methode und der Methode eines deutschen Industriewerkes. Ermittelt wurden die von diesen Methoden vorgeschriebenen Kennzahlen.

Da die Ergebnisse nicht zufriedenstellend waren, wurden von den nach den verschiedenen Methoden gealterten Ölen die gleichen Kennzahlen ermittelt. Auch hier kam man zu verschiedenartigen Klassifizierungen. Als Ursache hierfür wurde die Verschiedenartigkeit der Alterungsmethoden erkannt. Auch bei Gegenüberstellung der Viscositäts-, Dichte-, Neutralisationszahl- und Verseifungszahländerung sowie des Asphaltgehaltes erhält man selbst innerhalb einer Alterungsmethode keine übereinstimmende Klassifizierung.

Als Grund für das Versagen der bisherigen Alterungsmethoden wurden zwei Tatsachen erkannt:

1. die Überspannung der Alterungsbedingungen und/oder
2. die an den gealterten Ölen vorgeschriebenen unvollkommenen Untersuchungsmethoden, die entweder indirekter Natur sind oder direkt nur einen Teil der Alterungsprodukte erfassen.

Eine Laboratoriumsmethode wird den gestellten Ansprüchen nur dann gerecht, wenn in den Ölen Alterungsstoffe erzeugt werden, die nach Art und Menge den Alterungsstoffen, die bei den üblichen praktischen Beanspruchungen im Motor entstehen, gleichkommen. — Vorgeschlagen wird daher:

1. eine künstliche Alterung im kürzlich entwickelten Verdampfungsprüfer<sup>2)</sup>, wobei über die Öle bei 250° und 40 mm Wasserspiegendifferenz am Manometer 1 h Luft gesaugt wird und
2. die quantitative Ermittlung der gesamten Alterungsprodukte (Erdölharz und Asphalt) in einem Arbeitsgang mit Hilfe von Normalbenzin Kahlbaum (Asphaltausfällung) und Bleicherde (Erdölharzadsorption) und Isolierung dieser Alterungsstoffe durch Lösen in Chloroform bzw. in Benzol-Alkohol 1:1, wobei die in der Bleicherde auch noch vorhandenen Asphaltarze (bei allen obigen Ölen nur einige Zehntel Prozent) erfaßt werden.

Wenn auch im Gegensatz zu den bisherigen Methoden an 8 geprüften Ölen gute Übereinstimmung der nach der neuen Alterungs- und Untersuchungsmethode erhaltenen Ergebnisse mit den aus den Prüfstandversuchen gewonnenen mit Dieselöl als Treibstoff festgestellt wurde, so sind damit die Arbeiten nicht völlig abgeschlossen. Weitere vergleichende Untersuchungen mit Leichtkraftstoffen und Flüssiggas als Treibstoffen unter Verwendung weiterer Schmieröle werden zeigen, ob die angeführten Methoden ihre endgültige Fassung bereits gefunden haben.

A. Dixmier u. Lion, Paris: „Über die Bildung von in Chloroform unlöslichen Produkten bei der künstlichen Alterung von Schmierölen.“

Zweck der Untersuchung war, eine künstliche Alterungsmethode zu finden, die die gleichen Alterungsprodukte liefert wie die aus Motoren erhaltenen. Vortr. haben daher einerseits ein Schmieröl untersucht, das nach unterschiedlich langen Läufen in Kraftfahrzeugen verschiedener Bauart benutzt wurde, und andererseits die Temperaturbedingungen festgestellt, unter denen man durch künstliche Oxydation dieses gleichen Öles ähnliche in Chloroform unlösliche Produkte hervorrufen kann wie im gebrauchten Öl. Sauerstoffreiche Alterungsprodukte konnten nur dann bei hohen Oxydationstemperaturen erhalten werden, wenn das Öl bei niedrigeren Temperaturen voroxydiert war (120 h bei 140°). Bei 350—460° wird der schnelle Übergang von in Chloroform löslichen in chloroformunlöslichen Produkten beschleunigt. Bei Verbrennungskraftmaschinen scheinen ähnliche Verhältnisse vorzuliegen. Wichtig erscheint Vortr. immer, die Menge Sauerstoff in den erhaltenen Oxydationsprodukten zu ermitteln und mit den in Motoren erhaltenen Produkten zu vergleichen.

<sup>2)</sup> S. diese Ztschr. 49, 385 [1936].

J. Damian, Paris: „Untersuchung über die Verkokung von Schmierölen ohne Flamme.“

Schmieröle für Otto-Motore oder Diesel-Motore werden in den Motoren sehr verschiedenen Temperaturen ausgesetzt, besonders auf den Zylinderböden etwa 350—400°; die Alterung geht dann bis zu koksartigen Produkten, die sich in den Kolbenringnuten und Schmierölleitungen absetzen. Von diesen Alterungsprodukten sind gerade die chloroformlöslichen Stoffe besonders gefährlich, weil sie auch in warmem Öl unlöslich sind. Es ist daher für ein gegebenes Öl wichtig, die Temperatur zu kennen, bei welcher diese unlöslichen Niederschläge entstehen und bei welcher Temperatur sie ein Maximum erreichen. Vortr. zeigt im Lichtbild eine Apparatur, in der bei einem Temperaturintervall von 200—550° ein Öl einer langsamen Verkokung ohne Entflammung unter solchen Bedingungen unterworfen werden kann, wie sie auf Zylinderböden auftreten. Die Apparatur besteht aus zwei übereinander angeordneten, elektrisch beheizten Kammern, in der oberen wird das Öl vorgewärmt und tropft von dort in einen Tiegel, der in der unteren Kammer steht. Für jedes untersuchte Öl wird eine Kurve festgelegt über die Bildung von in Chloroform unlöslichen Produkten als Funktion der Temperatur. Aus dieser Kurve zieht Vortr. Schlüsse über die Geeignetheit des Öles zur Schmierung von Verbrennungskraftmaschinen. Jedes Öl hat eine besondere Kurve. Durch Vergleich der Kurven von gebrauchten Ölen mit neuen Ölen kann weiterhin festgestellt werden, ob dieses Öl den gestellten Bedingungen entspricht.

Van Lierde: „Schmieröle für Verbrennungskraftmaschinen.“

Vortr. fand auf dem Motorprüfstand in den gefahrenen Ölen nur Asphalte. Er schlägt eine Alterungsmethode zwischen 175 und 200° in der Bombe vor. Im gealterten Öl bestimmt er die Neutralisationszahl und das durch Normalbenzin ausfällbare und ermittelt aus den erhaltenen Werten einen Neutralisationszahlindex und einen Asphaltindex. Weiterhin gibt Vortr. eine Bewertung von Ölen nach folgenden Gesichtspunkten: Die Klassifizierung beruht auf dem Viscositätsindex, der Stabilität und dem Stockpunkt. Die beiden ersten Eigenschaften machen Angaben über den praktischen Betrieb des Öles im Motor, sowie über die Alterungsneigung. Die erste und die dritte Eigenschaft geben ein Bild über das Startvermögen und über den Verschleiß des Motors.

C. H. Baxley u. I. P. Stewart: „Die Entwicklung von Schmierölen für hochbelastete Motore unter besonderer Berücksichtigung von Flugmotorenölen; Untersuchungsmethode und Prüfgerät.“

Unglücklicherweise besitzt man kein Öl, welches besonders gut für hochkomprimierte Motoren geeignet ist, und welches Hinweise für die Verbesserung der Raffinierungsverfahren und für die Auswahl der Rohöle ergeben könnte. Um der Lösung des Problems näher zu kommen, ermittelt man die Temperaturen, denen das Öl im Motor ausgesetzt ist. Zu diesem Zweck ist besonders ein Einzylindermotor geeignet, den man mit Temperaturmeßapparaten ausstattet. Man erhält dann ähnliche Temperaturen wie in einem hochkomprimierten Motor, der den härtesten Arbeitsbedingungen unterworfen wird. Dabei ist es nötig, auch das Öl in der Ölwanne zu erhitzen, um den wirklichen motorischen Bedingungen nahe zu kommen. Weiterhin muß der Kraftstoff oder das Kraftstoffgemisch, die Temperatur des Gemisches auch einer Kontrolle unterworfen werden. Ein Ölzirkulationszähler und besonders ein Zähler für die in den Zylinder eingeführte Ölmenge ist wichtig, da man festgestellt hat, daß die Menge zerstäubten Öles einen direkten Einfluß auf die Ölalterung hat. — Der Ersatz der Kohlen- und/oder Kolbenringe in einem in Gebrauch stehenden Motor beeinflußt die Ergebnisse viel mehr als die handelsüblichen Unterschiede, die man durch den Gebrauch von verschiedenen Schmiermitteln erhält.

A. T. Wilford: „Über den Zustand von Schmierölen nach ihrer Verwendung in hochtourigen Maschinen.“

Die Kenntnis der Veränderung von Schmierölen während ihres praktischen Gebrauches ist ebenso wichtig für die Entwicklung und Unterhaltung der schnellaufenden Motoren wie auch besonders zur Bestimmung der Verwendungsdauer

des Öles. Es ist daher nötig, daß die gezogenen Proben vergleichbar sind und genau dem Zustand des im Motor umgepumpten Öles entsprechen. — Vortr. teilt die Untersuchungsergebnisse einer großen Zahl von Ölproben mit. Der Alterungsgrad eines Öles während seines praktischen Gebrauches ist sehr verschieden und hängt wahrscheinlich mehr von den mechanischen Bedingungen des Motors als von dem Öl selbst ab. Der Gehalt an Kohlenstoff oder an in Suspension befindlicher anorganischer Substanz, die Schmierölverdünnung und die Zähflüssigkeit des nicht filtrierten Öles sind ganz unabhängig von den Eigenschaften des Frischöles. Besonders der Kohlenstoff kann von der unvollkommenen Verbrennung des Kraftstoffes oder auch wahrscheinlich des Schmieröles herstammen. Die Menge an Hartasphalt in gebrauchten Ölen scheint in Beziehung zu stehen mit der Menge Asphalt in künstlich gealterten Ölen. Vortr. stellt fest, daß eine Menge von 8% mechanischer, im umgepumpten Öl suspendierter Verunreinigungen eine kritische Grenze darstellt, trotzdem soll aber ein Abrieb an den Zylinderwänden nicht auf diese suspendierten Bestandteile zurückzuführen sein (? der Ref.).

G. Baum, Essen: „Die Auswahl der Dampfturbinenöle und ihre Pflege während des Betriebes.“

Vortr. zeigt, nach welchen Gesichtspunkten die Dampfturbinenöle in den wichtigsten Industrieländern ausgewählt werden. Die von den Normenausschüssen dieser Länder aufgestellten Prüfvorschriften werden vom Vortr. besprochen und einer Kritik unterworfen, wobei gezeigt wird, durch welche Untersuchungen die im Laufe des Betriebes zu erwartende Alterung der Dampfturbinenöle mit Sicherheit vorausbestimmt ist. Es sind insbes. die Vorschriften zur Prüfung der Alterungsneigung, der Säure- und Versifungszahl, der Teer- und Verteerungszahl, der Bildung von Schlamm, Koks und Wasser- und Ölemulsion.

Die Raffinierungsverfahren werden kurz gestreift, und Vortr. zeigt, daß die bei der chemischen Behandlung erreichbaren Eigenschaften zwar bis zu einem gewissen Grade notwendig sind, daß aber viel wichtiger die Pflege des Öles während des Betriebes ist. Die Überwachung des Öles hat bereits beim Eingang einzusetzen und muß dauernd während des Transportes, bei der Einfüllung, und vor allem während des Betriebes der Turbine fortgesetzt werden. Wichtig sind die zweckmäßige Gestaltung der Ölkuhler und der Ölsammelbehälter sowie die richtige Führung der Ölzu- und -ableitungsrohre. Einbau von Ölfiltern und Ölzentrifugen in den Ölumlauf würde eine zwangsläufige Reinigung des Öles von Wasser und Schmutz gewährleisten und damit die Lebensdauer des Öles verlängern. Vortr. gibt ferner an, wann das Öl ausgewechselt werden muß, und welche Möglichkeit einer Regenerierung besteht.

Damany: „Verfahren zur Bestimmung der Verunreinigung von Ölen durch Wasser.“

Vortr. zeigt eine Apparatur, mit der auf Schiffen der Gehalt an Seewasser in Ölen bestimmt werden kann. Die Arbeitsweise beruht auf der Messung der Veränderung der Dielektrizitätskonstante in mit Seewasser verunreinigten Ölen. Die einfache, leider in der Praxis noch nicht erprobte Apparatur erscheint sehr wohl geeignet, ein wirksames Hilfsmittel zur Untersuchung von Ölen zu sein.

N. I. Tschernojonkov, U. R. S. S.: „Die Oxydation von Mineralölen.“

Für die Herstellung von hochwertigen Schmierölen muß man nicht nur genaue Angaben haben über die Beziehung zwischen der Viscosität und der Struktur der Kohlenwasserstoffe der Öle, sondern auch über die Stabilität dieser Stoffe in reinem Zustand als auch in den Gemischen. Aus diesen Gedankengängen heraus hat Vortr. systematisch die Alterungsneigung sowohl reiner chemischer Verbindungen untersucht, als auch der komplexen Gemische, deren Zusammensetzung sich der natürlicher Öle annäherte. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen sind:

Bei naphthenischen Kohlenwasserstoffen nimmt die Alterungsneigung mit steigendem Molekulargewicht und mit der Zahl der Seitenketten zu; die Oxydation erfolgt an den Stellen des Kernes, die Seitenketten substituiert haben, und bei

Vorliegen mehrerer Kerne an ihren Bindegliedern. Bei der Alterung bilden sich Säuren, die meist in Petroläther unlöslich sind. Die Oxydationsfähigkeit der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist gleichfalls durch die Anwesenheit von Seitenketten bedingt. Dehydrierung, Wasserabspaltung, Abspaltung der Seitenketten und Kondensation der restlichen aromatischen Verbindungen führen zur Bildung harzartiger Stoffe. Die Oxydationserscheinungen bei den hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen ähneln denen der Naphthene. Die aus Petroleum isolierten aromatischen Ölfraktionen verhalten sich ähnlich wie die synthetischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die Oxydation von Gemischen von Aromaten und Naphthenen beweist die wichtige Rolle, die die Aromaten in den Schmierölen spielen; Anwesenheit von Aromaten vermindert die Oxydierbarkeit der Naphthene, man beobachtet keine Schlammbildung, und die Bildung von Harzstoffen und sauren Produkten wird beträchtlich vermindert. Vortr. schließt daraus, daß die Stabilität der Mineralöle wesentlich bestimmt wird durch Menge und Natur der in ihnen vorhandenen Aromaten. Die in den natürlichen Erdölprodukten vorhandenen Harzstoffe verhindern die Säurebildung. Diese Tatsachen erklären, warum Solventöle nicht immer gute Ergebnisse zeitigen.

H. Hock, Clausthal: „Der Mechanismus der Autoxydation einfacher Kohlenwasserstoffe als Beitrag zur Kenntnis der Autoxydation von Treib- und Schmierölen“<sup>3)</sup>.

Die quantitative Bestimmung von Peroxyden in Mineralölen wurde an Hand der vorgeschlagenen Methoden nachgeprüft und unter Ausschaltung der bisherigen Unzulänglichkeiten auf eine sichere Grundlage gestellt.

#### Raffination von Schmierölen mit Hilfe von selektiven Lösungsmitteln.

H. Suida u. H. Poell, Wien: „Kresol als Lösungsmittel bei der Schmierölraffination und seine Verwendung im S. N. P.-Verfahren zur Lösungsmittelextraktion von Schmierölen.“

Die Bezeichnung für Produkte, die durch Raffination mit Lösungsmitteln erhalten werden, sowie der Ausdruck „Selektivität“ müßten schärfer definiert werden. Vortr. berichtet über Vergleichsversuche mit trockenem Kresol gegenüber Nitrobenzol und Phenol, sowie über den Einfluß der Natur des Kresols auf die Extraktionsergebnisse. Zahlenmäßig wird der Einfluß der Temperatur und der Absitzzeit bei Verwendung von Kresol und entwässertem Phenol auf die Ausbeute an Raffinat wiedergegeben. Dann entwickelt Vortr. das Prinzip des Extraktionsverfahrens S.N.P.<sup>3a)</sup>, das in 2 Stufen arbeitet unter Verwendung von Kresol, dem geringe Mengen Nitrobenzol zugegeben sind. Zum Schluß bringt Vortr. Bilder und eine Beschreibung einer industriellen Anlage, die nach dem S. N. P.-Verfahren arbeitet, und gibt die in dieser Versuchsanlage erhaltenen Raffinationsergebnisse wieder.

R. Navarre: „Entwicklung und Ausbildung des Verfahrens zur Herstellung von Schmierölen mit Hilfe der selektiven Extraktion mittels Phenol.“

Die Behandlungsweise hat in den letzten vier Jahren sehr große Fortschritte gemacht. Alle neuen technischen Erkenntnisse wurden durch eine gleichzeitige Entwicklung in die Praxis umgesetzt. Durch Anwendung tiefer Temperaturen und Verminderung der Verluste scheint die Grenze der schädlichen Wirkung der Überraffination verschoben zu sein. Um den durch Anwendung niedriger Extraktionstemperaturen auftretenden Durchsatzschwierigkeiten abzuhelfen, läßt man das nach der Extraktion beladene Phenol in der Kälte absitzen. Durch nachträgliche leichte Temperatursteigerung wird die Absitzzeit verkürzt. Diese Praxis hat die älteren Ansichten über die fraktionierte Extraktion bestätigt. — Trotz der großen Fortschritte bleiben die praktischen Ergebnisse noch weit hinter den theoretischen Erkenntnissen zurück. Ersatz der gewöhnlichen Absitanlagen durch Zentrifugen schuf keine wesentliche Verbesserung, die Einführung

<sup>3)</sup> Vgl. Hock u. Schrader, diese Ztschr. 49, 565 [1936].

<sup>3a)</sup> Separator Nobel Prozess, Franz. Pat. 789299; Brit. Pat. 436194; Österr. Pat. 141514, 148991.

von Kontaktkolonnen dagegen ist imstande, praktische und theoretische Ergebnisse einander zu nähern. Die Untersuchung des Einflusses der Art und der Kontaktzeit und die Bestimmung des Gleichgewichtszustandes scheinen weitere Fortschritte zu geben.

Bei diesen Entwicklungsarbeiten wurde gleichzeitig die Verwendung von Verdünnungsmitteln eingeführt. Wasserzusatz zum Phenol gestattet die Verwendung des Lösungsmittels bei einfachen Raffinationsvorgängen. Eine Kombination der beiden Vorgänge, d. h. Zusatz von Verdünnungsmitteln zur Lösungssubstanz und gleichzeitige steigende Wasserzugabe im Gegenstrom erhöht die Selektivität und vermindert die Trennungszeit. Diese Verdünnungsmethoden erlauben ebenfalls die Fraktionierung der Extrakte in ein wertvolles naphthenisches Raffinat und einen sog. sekundären Extrakt durchzuführen.

L. Hemmer u. R. Gay: „Systematische Untersuchung über die Behandlung von Destillaten mit Phenol.“

Die Untersuchung der Mischungskurven Phenol—Destillat zeigt, daß der Zusammenhalt der beiden Phasen um so größer ist, je paraffinreicher das Destillat und je höher sein Molekulargewicht ist. Dein Wasserzusatz zum Phenol läuft parallel einer Steigerung der Mischungstemperatur und einer Ausdehnung der Zone des Zusammenhaltes der Phasen. Vortr. untersuchte die Mischung von 3 Komponenten: Phenol-Paraffinkohlenwasserstoffe-Naphthenkohlenwasserstoffe und konnte an Hand eines Dreieckdiagrammes die Richtigkeit seiner Behauptungen beweisen. Die Untersuchung der Gleichgewichtskurven ergab die Möglichkeit, die Phenolextraktion hinsichtlich des Einflusses der Temperatur und der Selektivität des Phenols und die Ausbeute an paraffinischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen festzulegen. Die Anwendung einer Wertzahl für die Selektivität bei gleichzeitiger Verwendung von Wertezahlen für die Temperatur oder Phenolverdünnung erhöht die Ausbeute bei gleichzeitiger besserer Trennung der paraffinischen und naphthenischen Fraktionen.

F. Schick, Berlin: „Neue Wege in der Praxis der Mineralölraffination mittels selektiver Lösungsmittel, besonders des Phenols.“

Vortr. beschreibt ein Apparatussystem für die kontinuierliche Raffination mit selektiven Lösungsmitteln, vornehmlich Phenol. Infolge Durchführung der Extraktion sowie der Trennung von Raffinat und Extrakt in besonders kurzen Zeiten und kleinen Räumen sind Menge des umlaufenden Lösungsmittels und Raumbedarf dieser Anlagen gering. Die besondere Konstruktion der Verdampferkolonnen ermöglicht eine einfache und weitgehende Wiedergewinnung des Lösungsmittels ohne Anwendung von Destillationshilfen, wie Wasserdampf u. dgl. Insgesamt werden außer einer leichten Regulierbarkeit und hohen Flexibilität der Anlagen besonders niedrige Restgehalte an Solvens in Raffinat und Extrakt erzielt sowie weitgehende Einschränkung von Lösungsmittelverlusten überhaupt. Vortr. bringt Ergebnisse mit verschiedenen Ölen, wie sie im laufenden Betrieb mit dem geschilderten Anlagenystem erhalten werden. Die analytischen Daten lassen die für Phenol typisch ausgezeichnete Wirkung auf die Verbesserung der Polhöhe und Alterungswiderstandsfähigkeit erkennen; besonders hervorzuheben ist die bedeutende Verminderung der Alterungsneigung beim Transformatorenöl. Wie die Eigenschaften des Teerölraffinates zeigen, wird außer einer weitgehenden Anreicherung an gesättigten Kohlenwasserstoffen auch in anderer Beziehung eine weitgehende Raffination und insbes. eine Entfernung des Kreosots erreicht.

E. Vellinger, J. D. Herrenschmidt u. Marchand, Straßburg: „Über die kritische Lösungstemperatur von Mineralölen in Aceton.“

Die kritische Lösungstemperatur der Mineralöle in Aceton variiert je nach der Behandlung, der die Öle unterworfen wurden. Raffinierung erhöht die kritische Lösungstemperatur, die höchste haben überraffinierte Öle; normal raffinierte Öle, die während der künstlichen Alterung wenig Sauerstoff aufnehmen, haben eine kritische Lösungstemperatur, die unabhängig ist von der Erhitzungszeit. Überraffinierte Öle dagegen, die während der künstlichen Alterung viel Sauerstoff

absorbieren, haben einen starken Abfall der kritischen Lösungstemperatur, hervorgerufen durch die während der Alterung gebildeten Oxydationsprodukte der Kohlenwasserstoffe. Im Falle der Alkohole und Säuren muß die Kohlenstoffkette, die die Funktion trägt, lang genug sein, damit man einen Abfall feststellen kann.

A. Klinkenberg, Royal Dutch Shell Co, Haag: „Beschreibung und Diskussion einiger Extraktionsmethoden.“

Die Extraktionsverfahren werden eingeteilt in „Elementarverfahren“, die in einer einzigen Stufe stattfinden und bei welchen die beiden Phasen nach einem Gleichgewicht streben, und „Komplexverfahren“, bei denen letzteres nicht der Fall ist. Komplexverfahren können aufgefaßt werden als aufgebaut aus Elementarverfahren. Verschiedene Komplexverfahren werden miteinander verglichen, u. zw. Gegenstromverfahren 1. in ideal arbeitenden Stufen; 2. in Stufen, in denen das Gleichgewicht nicht erreicht wird; 3. in Stufen, in denen die Phasen einander teilweise mitreißen, sowie 4. allmählich fortschreitende Gegenstromverfahren (z. B. solche, die in Kolonnen mit Füllmasse stattfinden).

Zur Charakterisierung der Funktion einer Stufe, in der die Phasen das Gleichgewicht nicht erreichen, wurde ein Faktor „Wirkungsgrad der Stufe“ eingeführt, dessen Definition von der bisher üblichen abweicht und dieser gegenüber grundsätzlich Vorteile besitzt. Ferner wurde angegeben, in welcher Weise man das gegenseitige Mitreißen der Phasen berücksichtigen kann; diesen Effekt mittels des Wirkungsgrades der Stufe auszudrücken, wie es gewöhnlich geschieht, ist nicht richtig.

Godlewicz u. S. Pilat, Lodz: „Fraktionierung von schweren Erdölprodukten mittels Gaslösungen bei gewöhnlicher Temperatur.“

Vortr. macht die Beobachtung, daß durch sukzessives Einpressen von Methan, Kohlensäure oder anderen in Mineralölen löslichen Gasen, in Lösungen von Erdölen bzw. Erdölrückständen in leichten Kohlenwasserstoffen eine vollständige Fraktionierung bei Zimmertemperatur durchgeführt werden kann. Sie beruht darauf, daß sich das Lösungsmittel, in welchem zunächst das gesamte Ausgangsmaterial mit Ausnahme von Asphalten löslich war, durch Einpressen des Gases stufenweise so ändert, daß nacheinander Kohlenwasserstoffe von fallendem Molekulargewicht als zweite flüssige Phase abgeschieden werden. Da die Löslichkeit der sog. aromatischen Bestandteile bei steigender Methankonzentration stärker beeinflußt wird als die der übrigen Komponenten, so ist auch die Fraktionierung von etwas anderer Art als bei den üblichen Destillationsverfahren. Der Hauptvorteil dieses Verfahrens dürfte in der vollständigen Vermeidung jeder Wärmeeinwirkung auf schwere Erdölprodukte bestehen.

A. Schaaftsm, London: „Die Untersuchung der bei der Lösungsmittelextraktion erhaltenen Phasen.“

Vortr. vergleicht drei einfache Verfahren miteinander, die für die Bestimmung der Konzentration des Lösungsmittels in der bei Extraktion eines Mineralöles mit einem polaren Lösungsmittel erhaltenen Extrakt- und Raffinatphase in Frage kommen. Diese Verfahren sind folgende: 1. Der Zusatz eines Lösungsmittels, das den Kohlenwasserstoff nicht löst, z. B. 50%iger Alkohol, mit nachfolgendem Zentrifugieren; 2. Verdampfung des Lösungsmittels und Gewichtsbestimmung der Kohlenwasserstoffmenge; 3. Ermittlung der Dielektrizitätskonstante der Mischung. Die Anwendung dieses dritten Verfahrens beansprucht die wenigste Zeit und ist vorzuziehen, sofern keine weiteren Daten betreffs der Eigenschaften des Öles erfordert werden. Das zweite Verfahren wurde angewendet, wenn der Brechungsindex des Kohlenwasserstoffes ebenfalls bestimmt werden sollte. Vortr. hat eine Formel abgeleitet, die den Ertrag in Raffinat zu berechnen erlaubt, wenn man die Brechungszahlen des ursprünglichen Öles, des Extraktes und des Raffinats kennt.

J. Müller, S. Pilat u. W. Szankowski, Lodz: „Beitrag zur Untersuchung der Zusammensetzung von Schmierölfaktionen.“

Durch Abspaltung der Sulfogruppe aus Mineralölsulfosäuren, welche bei der Schmierölraffination mit konz. Schwefelsäure erhalten wurden, sind Öle dargestellt worden, welche

sich durch auffallend hohen Brechungsexponenten, sehr hohes spez. Gewicht und ein Verhältnis C:H, wie 1:1 auszeichnen. Durch Reduktion von hochmolekularen Naphthensäuren zu Kohlenwasserstoffen wurden zum erstenmal rein naphthenische Schmieröle bereitet, und schließlich wurde versucht, durch wiederholte systematische Extraktion Öle von paraffinischer Struktur zu erhalten. Es wurde vom Vortr. aber festgestellt, daß diese Produkte cyclisch aufgebaut sind, und daß flüssige Isoparaffine, wenn sie sich überhaupt im Erdöl vorfinden, dann nur in sehr geringen Mengen anwesend sind.

### Physik, Chemie und Raffination.

J. G. King u. C. M. Cawley, London: „Hydrierung von Teeren und Teerölen.“

Bericht über Arbeiten der Fuel Research Station, die besonders die Dampfphasenhydrierung von Teer und Teerölen zum Gegenstand haben. Steigende Temperaturen beschleunigen zwar die Geschwindigkeit der Aufspaltung und Hydrierung, setzen aber den Grad der Hydrierung herab. Der Einfluß des Druckes ist komplizierter als der der Temperatur; hohe Drucke beschleunigen die Ermüdung des Katalysators. Bei der Herstellung von Benzin aus Teer empfiehlt sich, wie auch sonst, das Arbeiten in zwei Stufen, nämlich in der Sumpf- und in der Gasphase. Der Molybdänkatalysator ist in Pillenform aktiver als auf Tonerde als Trägersubstanz, ermüdet aber auch schneller. Tieftemperaturteer eignet sich besser für die Hydrierung als ein Teer, der bei hoher Temperatur gewonnen wird. Teerdestillate lassen sich leichter hydrieren als undestillierte Teere. Zwei Kleinanlagen mit einem Durchsatz von 120 und 200 cm<sup>3</sup>/h und eine halbtechnische Anlage von 900—1800 kg Stundenleistung werden beschrieben. Einige Versuchsdaten werden gezeigt.

C. Cândeа u. A. Marshall: „Hydrierung rumänischen Erdöls<sup>4</sup>.“

Untersucht wurden Benzin, Petroleum, Erdöl mit und ohne Benzingehalt und Erdöl mit Mineralölzusatz. Der Verlauf der Hydrierung ist abhängig von Druck und Temperatur, vom Katalysator und von der Natur des Ausgangsmaterials. Die günstigsten Bedingungen für die Gewinnung großer Benzin- ausbeuten liegen bei Verwendung eines Molybdänsulfidkatalysators bei 300—350° und 200—300 at Druck. Es wurden bis zu 50% des Ausgangsmaterials (Petroleum) in Benzin (mit dem Endpunkt 150°) verwandelt. Das erhaltene Benzin zeigt einen gesättigten Charakter und nur geringe Neigung zur Harzbildung; es ist widerstandsfähig gegen Oxydation und nahezu schwefelfrei. Sein Gehalt an Aromaten und Naphthenen läßt sich durch Steigerung des Druckes und der Temperatur heraufsetzen. Die Koksbildung fällt mit steigendem Druck. Der benötigte Wasserstoff läßt sich aus Petrolgasen erzeugen.

A. Leopold: „Hydrierung von Kohlenwasserstoffen in Abwesenheit von Katalysatoren.“

Die Hydrierung von Erdölprodukten, Schieferölen und natürlichen Bitumen in Abwesenheit von Katalysatoren zwecks Gewinnung maximaler Ausbeuten an leichten Produkten hängt nicht allein von Druck, Temperatur und Versuchsdauer ab, sondern wird auch entscheidend von dem Verhältnis von Kohlenwasserstoff zu Wasserstoff beeinflußt.

A. Leopold: „Industrielle Erzeugung von Benzin durch selektive Hydrierung ohne Katalysatoren.“

Es werden die Variablen untersucht, durch deren Änderung man aus homogenen Kohlenwasserstoffgemischen große Mengen leichter Fraktionen bei minimaler Rückstandsbildung erhalten kann. Die Hydrierung wird in einer Röhrendestillationsanlage vorgenommen, die nach Angaben des Vortr. wesentlich billiger als die üblichen Autoklaven arbeitet.

F. Michot-Dupont, Oise, Frankreich: „Methylierung geringwertiger Brennstoffe zwecks Gewinnung aromatischer Kohlenstoffverbindungen.“

Die Methylierung wird durch Destillation des Ausgangsmaterials bei niedrigen Temperaturen unter Zusatz von Alkali-

<sup>4)</sup> Vgl. Chem. Ztrbl. 1936, II, 1825.

oder Erdalkalisalzen der Fettsäuren (Acetate, Propionate, Butyrate) erreicht. Zur Erzeugung eines basischen Mediums wird Natriumcarbonat zugesetzt. Geringe Zuschläge von Eisen oder Eisenoxyd dienen der Aktivierung. Durch diese Behandlung wird eine Verbesserung sowohl des Wertes als auch der Ausbeute an Primärerter, dann aber auch eine Umwandlung der Phenole und anderer saurer Bestandteile in substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, besonders in den leichten Fraktionen, erreicht. Die Ausbeute an Toluol und Xylo ist sehr hoch und kann bis zu 12 kg/t feuchter Braunkohle anwachsen. Außerdem finden sich im Produkt große Mengen von Polymethyl- und Methylpropylbenzolen, die noch bessere Klopfestigkeit als das Toluol haben. Der Schwefelgehalt des Produktes wird herabgesetzt, da der größere Teil des Schwefels gasförmig entweicht; er kann der Gewinnung von Schwefelblume oder der Schwefelsäurefabrikation zugeführt werden.

Als Ausgangsmaterial kommen Braunkohle, Torf, Cannelkohle oder Ölschiefer in Betracht. Industriell wird die Methylierung unter möglichster Wärmeausnutzung in einem Spezialofen durchgeführt, dessen Anschaffungskosten niedrig sind, da bei Normaldrücken gearbeitet wird.

Eine theoretische Erklärung der Methylierungsreaktion ist angedeutet.

G. Hugel, Straßburg: „*Neue strukturelle Gesichtspunkte für die Synthese von Schmierölen.*“

Die Eigenschaften von Lösungen hochmolekularer Stoffe, besonders die Temperaturabhängigkeit der Viscosität, hängen ausschließlich von den Eigenschaften der gelösten Substanz ab. Ist der Gelzustand, der durch die gegenseitige Beeinflussung der gelösten Moleküle gekennzeichnet ist, erreicht, so tritt der Einfluß des Lösungsmittels völlig zurück. Die gelöste Substanz bildet gleichsam ein Gitter durch die Lösung hin, dessen Struktur in dauerndem Wechsel und äußerst temperaturempfindlich ist. Das gleiche Bild läßt sich auf reine Flüssigkeiten übertragen, wo das Gitter in jedem Augenblick durch alle die Moleküle hervorgerufen wird, die in gegenseitiger Berührung stehen. Der Temperaturkoeffizient der Viscosität erklärt sich aus der Veränderung der Berührungs möglichkeiten der Moleküle. Aus diesen Vorstellungen lassen sich Schlüsse ziehen, die für die künstliche Herstellung von Schmierölen richtungweisend sind.

H. I. Waterman u. Leendertse, Delft: „*Polymerisation nicht gesättigter Kohlenstoffverbindungen.*“

Es wird über Arbeiten des chemisch-technischen Laboratoriums der T. H. Delft berichtet. Der Grad der Cyclisierung bei der Polymerisation von Olefinen und ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen wird nach der von Waterman u. Mitarb. entwickelten Methode<sup>6)</sup> mit Hilfe der spezifischen Refraktion, des Molekulargewichts und des Anilinpunktes untersucht. Dabei stellt sich heraus, daß selbst noch bei der Temperatur der festen Kohlensäure die Polymerisation mit Aluminiumchlorid in manchen Fällen zur Bildung von Ringen führt.

Eine weitere Untersuchungsmethode benutzt zur Charakterisierung der Produkte den spezifischen Parachor (als Funktion von Oberflächenspannung und Dichte) und das Molekulargewicht. Während indessen die erstgenannte Methode von dem Grad der Verzweigung im Molekül unabhängig ist, ist der spezifische Parachor davon abhängig. Die nach den beiden Methoden berechneten Unterschiede in der Ringzahl geben also einen Hinweis auf die Verzweigung im Molekül.

J. C. Vlugter, Amsterdam: „*Hydrierung von Rückständen, besonders Spaltrückständen, zwecks Herstellung von Kraftstoffen und von Flugzeugbenzin.*“

Die Hydrierung wird in zwei Stufen durchgeführt: in der Sumpfphase wird unter Einwirkung eines fein verteilten Katalysators Gasöl als Hauptprodukt gewonnen; daran anschließend wird in der Gasphase mit einem ortsfesten Katalysator hydriert. Ein Irak-Spaltrückstand liefert auf diese Weise bis zu 80 Gew.-% (= 109 Vol.-%) eines Kraftstoffes mit der Oktanzahl 66—69 oder (bei geänderter Arbeitsweise)

<sup>6)</sup> J. Instn. Petrol. Technologists 18, 735 [1932]; 21, 661 u. 701 [1935].

76 Gew.-% (= 105 Vol.-%) eines Fliegerbenzins der Oktanzahl 70, das durch Zusatz von weniger als 0,7% Bleitetraäthyl auf die Oktanzahl 85 gebracht werden kann. Eine halbtechnische Anlage wird schematisch durch Abbildungen erläutert.

K. Ishibashi: „*Eigenschaften und Raffinationsmethoden der Schieferöle von Fushun (Mandschurei).*“

Die Schieferöle von Fushun gehören zu den paraffinbasischen Rohölen; sie sind reich an Olefinen und Schwefelverbindungen und arm an Benzin, unterscheiden sich also wesentlich von den schottischen Schieferölen. Gewonnen wird das Öl in Retorten mit Innenheizung. Die Raffination ist relativ schwierig, besonders wegen des Gehaltes an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Schwefelverbindungen. Die Spaltung nach dem Dubbs-Verfahren ergibt einen sehr klopfesten, leicht zu raffinierenden Kraftstoff.

K. Udo u. H. Fujimoto: „*Über die Hydrierung von Spalbenzin.*“

Zweck der Behandlung ist die Stabilisierung des Benzens gegen Verharzung bei gleichzeitiger Vermeidung eines Absinkens der Oktanzahl. Die Hydrierung wird in der Gasphase durchgeführt. Die Analyse des Benzens vor und nach der Behandlung und der zur Hydrierung benutzte Apparat werden besprochen.

Sh. Ando: „*Katalytische Hochdruckhydrierung des Tief temperaturteers.*“

Urter, gewonnen aus der Kohle von Hohoku (Japan), wurde mit einem Molybdänkatalysator in einem Dreihautoklaven von 5 l Inhalt hydriert. Der Einfluß von Druck, Temperatur, Zeit und Wasserstoffkonzentration auf die erhaltenen Produkte wird erörtert.

A. V. Frost, Moskau: „*Theorie der thermischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen.*“

Vortr. stützt sich auf den Radikalkettenmechanismus von F. O. Rice, um die bei der Spaltung entstehenden Zwischenprodukte zu erklären. Experimentell findet er, daß dem Äthylradikal bei der Äthanspaltung nicht die Rolle zukommt, die ihm Rice zuweist<sup>4)</sup>. Bei der Spaltung entstehen Produkte, die die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen: während Methan, Äthylen und Butylen ohne Einfluß sind, hemmt Propylen. Ähnliche Effekte werden am n-Oktan und am 2,2,4-Trimethylpentan nachgewiesen. Die Hemmung wird durch die Reaktion der hemmenden Stoffe mit den Radikalen gedeutet. Die Polymerisation von Olefinen ist nur im einfachsten Falle der Bildung eines Dimeren eine bimolekulare Reaktion. Auch hierbei dürfte sich der Einfluß von Radikalen nachweisen lassen.

C. L. Brown u. E. J. Gohr, Baton Rouge, USA.: „*Hydrierung von Polymeren der Olefine zwecks Gewinnung hochklopfester Kraftstoffe.*“

Beschreibung der Gewinnung von technischem Isooktan durch die Standard Oil Development Co. in Baton Rouge (La.). Das Produkt ist hervorragend zum Flugmotorenbetrieb geeignet. Hohe Klopfestigkeit, geringer Bedarf und große Bleiempfindlichkeit seiner Gemische mit Benzin sind seine Hauptvorzüge. Es wird hergestellt durch Hydrierung von Diisobutylen in zwei Stufen bei etwa 200 at Druck. Der benötigte Wasserstoff wird durch Spaltung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen gewonnen. Die Temperaturhaltung (exotherme Reaktion!) wird durch Einleiten von frischen Gasen an verschiedenen Stellen des Katalysators ermöglicht. Der zurzeit benutzte Katalysator ist seit mehr als 5500 h im Betrieb.

C. L. Brown u. E. J. Gohr, Baton Rouge, USA.: „*Produktion von Flugzeugbenzin durch Hydrierung unter hohem Druck.*“

Da es auf den üblichen Wegen, selbst bei Verwendung von Bleitetraäthyl, nur schwer gelingt, Benzin mit einer Oktanzahl von 80 oder 90 herzustellen, wie dies besonders von der Flugtechnik gefordert wird, so werden die Möglichkeiten

<sup>4)</sup> Vgl. Sachse, Z. physik. Chem. Abt. B., 31, 79, 87 [1935].

zur Gewinnung hochklopfester Kraftstoffe untersucht. Die Hydrierung ist imstande, Benzin der gewünschten Qualität zu liefern, wenn man nach folgenden Gesichtspunkten arbeitet: 1. Durch Dehydrierung bei Gegenwart neuartiger, selektiver Katalysatoren läßt sich bei gemäßigten Temperaturen ein schwefel- und oleinfreies Benzin der Oktanzahl 75-78 gewinnen, das sich durch Bleitetraäthylzusatz auf die Oktanzahl 100 bringen läßt. 2. Durch Hochtemperaturhydrierung läßt sich ein aromatenreiches Benzin der Oktanzahl 81-87 erzeugen, das leicht durch Zusatz von Inhibitoren stabilisiert werden kann. 3. Durch Hydrierung und Polymerisation der Olefine mit verzweigten Ketten, wie des Diisobutylens, läßt sich das Isooktan selbst in technischem Maßstabe gewinnen.

A. Hanriot u. R. Weick, Pechelbrenn: „Die Eigenschaften von Mineralölen in Abhängigkeit der Destillationsbedingungen.“

Aus den vom Vortr. gezeigten Tabellen geht eindeutig hervor, wie sehr die Bedingungen, unter denen eine Destillation ausgeführt wird, die Eigenschaften der Destillate beeinflussen. Die Conradson-Zahl und der Brechungsindex für aus naphthenbasischen Ölen erhaltene Destillate stimmen überein, einerlei, ob die Destillation im Kathodenvakuum oder mit Hilfe von Wasserdampf unter 50 mm Druck durchgeführt wurde; die Übereinstimmung gilt für Destillate mit einer Viscosität von 100° E bis 50° E. Diese Tatsache ermöglicht es, auf Grund der Ergebnisse der Hochvakuumdestillation des untersuchten Öles, die Eigenschaften und die Ausbeute der erhaltbaren Öle aufzustellen.

Setzt man die Destillation fort, um eine noch größere Ausbeute an Schmierölen zu erhalten, so verschlechtern sich Verkokungsrückstände und Brechungsindex für die so erhaltenen Öle im Vergleich zu den vorher erhaltenen Ölen gleicher Viscosität. Die Destillate entsprechen nicht mehr den Kohlenwasserstoffen, die ursprünglich im Rohöl enthalten waren; es sind Produkte, die auf Grund einer thermischen Zersetzung entstanden sind und die, in Mischung mit den ursprünglichen Ölen, deren Eigenschaften verändern. Solche Veränderungen der Eigenschaften lassen sich durch Kurven anzeigen, in denen Verkokungsrückstand und Brechungsindex, bezogen auf die Viscosität, dargestellt sind: solche Kurven sind daher äußerst nützlich, um den Verlauf von Rohöldestillationen und die Güte der erhaltenen Schmieröldestillate zu kontrollieren. Das Auftreten von Knickpunkten weist auf Zersetzungspunkte in den Destillaten hin, und dies selbst dann, wenn ein hoher Flammpunkt der Destillate solche nicht zu erkennen erlaubt.

J. Barlot, Paris: „Eine neue Methode und ein neuer Apparat zur Analyse der Ölschiefer und Braunkohlen.“

Vortr. beschreibt seine zur Untersuchung verwendeten Apparate und schlägt vor, seine Arbeitsweise und die einfach zu bedienenden Apparaturen allgemein zu verwenden, um in allen Laboratorien vergleichende Untersuchungen durchführen zu können. Seine Arbeitsweise ist experimentell jahrelang geprüft. Die Ausbeute an Rohölen in Ölschiefern oder Braunkohlen bestimmt Vortr. durch pyogene Destillation von 1 kg. u. U. bei 105° vorgetrocknetem Ausgangsprodukt aus einem 70 cm langen Eisenrohr, das einen Außendurchmesser von 60 mm und eine Wandstärke von 3 mm hat. Das Rohr trägt ein 20 cm langes angeschweißtes Verjüngungsstück mit einem Durchmesser von 27 mm; es wird in einem elektrischen Ofen erhitzt. Die pyogene Zersetzung kann in neutraler oder reduzierender Atmosphäre durchgeführt werden.

G. De Ponte, Mailand, Kgl. Versuchsanstalt für Öle u. Fette: „Laboratoriumsapparat zur kontinuierlichen Destillation.“

Vortr. zeigt und beschreibt einen Laboratoriumsapparat für kontinuierliche Destillation von Ölen, dessen Proportionen den industriellen Pipe-still-Anlagen entnommen sind. In einer Rohrschlange werden die Ausgangsprodukte auf die gewünschte Temperatur erhitzt und dann in eine Fraktionierkolonne mit seitlichen Abzugsstellen für Destillate geleitet. Mit der Apparatur können alle Destillationen und Rektifikationen sowohl unter normalem Druck, Hochdruck oder unter Vakuum durchgeführt werden.

E. L. Lederer, Petroleum-Institut der T. H. Lemberg: „Eine neue Reaktion auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe bzw. deren Peroxyde.“

Ausgehend von den Beobachtungen von E. Neyman-Pilat über das Verhalten von Schwermetallseifen in Lösungsmitteln wurde gefunden, daß die Salze von jenen Metallen, welche in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten, und aliphatischen, aromatischen oder hydroaromatischen Carbon- bzw. Sulfosäuren mit den meisten ungesättigten Verbindungen charakteristische Farbänderungen ergeben. Besonders geeignet sind Kobalt- und vor allem Mangansalze. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist bisweilen sehr groß. Auch Löslichkeitsänderungen der entstehenden Reaktionsprodukte zeigen sich gegenüber dem Verhalten der Ausgangssalze. Es ergab sich, daß die Reaktion mit dem Auftreten von Peroxyden in den ungesättigten Verbindungen parallel geht und daß sich gelegentlich auch in gesättigten Verbindungen mehr oder minder große Mengen Peroxyde als Verunreinigungen zeigen. Dieselbe Reaktion scheint auch den Erscheinungen bei den von anderen Autoren früher studierten Quecksilbersalzen in wässriger bzw. methylalkoholischer Lösung zugrunde zu liegen. Von anderem Charakter ist die Reaktion der Silbersalze, welche auf einer Reduktion zu verschiedenen fein verteilten metallischen Silber beruht, durch dessen Teilchengröße die Farbe hervorgerufen wird. Hier sind es besonders Verbindungen mit mehr als einem Ring, welche eine rötlichgelbe Farbe zu erzeugen vermögen. Quantitativ (colorimetrisch) ließe sich die Manganreaktion zur Feststellung von Peroxyden bzw. deren Entfernung verwenden, die Silberreaktion, welche auch auf geringe Mengen Schwefel und Schwefelverbindungen anspricht, zur Entfernung dieser.

P. Woog, J. Givaudon u. P. Dacheux, Paris: „Über eine einfache und schnelle Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffen und über die dazu benutzte Apparatur.“

Vortr. schildert die verschiedenen Wege, die Heizwertbestimmung in der Féry-Bombe einfacher und schneller zu gestalten. Ein Bakelitzylinder für die Bombe, auf dessen Innenfläche sich 840 Eisen-Konstantan-Elemente befinden, um die bei der Verbrennung auftretende Wärme elektrisch zu messen, gab keine eindeutigen Ergebnisse. Vortr. schildert dann die Arbeitsweise einer calorimetrischen Messung, wobei das in dem Calorimetergefäß befindliche Wasser durch Perchloräthylen ersetzt wird. Er fand, daß die Meßfehler wesentlich geringer sind und eine vollkommene Bestimmung in 45 min ausgeführt werden kann.

P. Woog, Sigwalt u. Moillac, Paris: „Bestimmung der Dampfblasenbildung von Kraftstoffen.“

Der zu untersuchende Kraftstoff wird unter konstantem Unterdruck durch eine vertikal gelagerte Röhre gesaugt, die sich in einem Thermostaten befindet, in dem die Temperatur langsam gesteigert wird. Durch die Temperatursteigerung und unter dem Einfluß des Unterdruckes gibt der Kraftstoff die gelösten Gase frei. Es erfolgt also in der Röhre ein gleichzeitiges Durchsaugen von flüssigem Kraftstoff und von Dampfblasen. Das Maß für die zugelassene Dampfblasenbildung ist die Temperatur, bei der das Verhältnis Flüssigkeit-Dampf einen festgelegten Wert erreicht. In der beschriebenen Apparatur ist es möglich, die Menge abscheidenden Gases bei jeder Temperatur laufend abzulesen.

M. Pimor: „Graphische Darstellung und Kontrollorganisation in der Erdölindustrie.“

Vortr. gibt eine graphische Darstellung an, die gestattet, in einer Raffinerie alle auffallenden Erdölprodukte laufend zu kontrollieren. Aus dieser graphischen Darstellung ist leicht ersichtlich, welche Versuche mit einem bestimmten Produkt gemacht werden sollen und zu welchem Produkt eine gegebene Untersuchung gehört.

Marder: „Über die Vereinfachung analytischer Mineralöluntersuchungen auf Grund von Dichtebeziehungen“<sup>7)</sup>.

<sup>7)</sup> Öl u. Kohle 12, 1061, 1087 [1936].

**Viscosität und Schmierfähigkeit.**

A. Gangloff, Kontroll-Laboratorium für Viscosimetrie, Paris: „Untersuchungen über die Fehlerquellen bei der Bestimmung der Viscosität mit Hilfe von Capillaren.“

Vortr. schildert die Verbesserung, die er an der Eichmethode und Apparatur für absolute Viscosimeter durchgeführt hat. Zur Bestimmung des Gegendruckes „h“ hat er die Methode einer Ansaug- und Auslaufmessung als günstigste Methode gewählt. Die Konstante  $k$  wird durch Vergleichsviscosimeter bestimmt. Vortr. gibt die genaue Beschreibung eines Thermostaten, mit dem er eine Genauigkeit von  $+0,05^{\circ}$  erreichen konnte.

Thomas, Paris: „Untersuchungen über den Viscositätsindex.“

Vortr. vergleicht zu Anfang alle bisher bekannten Methoden zur Bestimmung des Viscositätsindex und bringt dann eine Kurve, die von ihm und einigen anderen Erdölchemikern aufgestellt wurde. Auf diesem Diagramm läßt sich auch der Index von Ölgemischen ablesen, wenn die Indices der Komponenten der binären Gemische bekannt sind. Vortr. weist besonders auf die Wichtigkeit des Viscositätsindex beim Anlassen des Motors bei kaltem Wetter und bei dem Ölverbrauch hin. Genaue Schlußfolgerungen konnte Vortr. aber nicht ziehen, weil durch entstehende Alterungsprodukte das Versuchsbild gestört wurde.

F. H. Garner u. Hardiman, London: „Diagramm für Viscositätsindex für kinematische Viscositäten.“

Auf Grund der Formel von Dean und Davis, die auf Saybolt-Sekunde bei 100 und  $210^{\circ}$  F aufgebaut ist, hat Vortr. ein Diagramm aufgestellt, das auf kinematischen Viscositäten bei 50 und  $100^{\circ}$  C aufgebaut ist.

M. Roegiers, Soc. des Huiles De Cavel u. Roegiers, Elec-trion Oil Works, Gent: „Diagramm zur Bestimmung des Viscositätsindex.“

Vortr. bringt ebenfalls eine graphische Darstellung, deren Ausgangswerte die in Europa angewandten Temperaturen und Viscositäten sind. Diese Kurven erlauben den Viscositätsindex bei  $20^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  C oder bei  $70^{\circ}$  und  $200^{\circ}$  F mit Hilfe eines Lineals abzulesen.

F. P. Mälschaert, Universität Gent: „Ein von den Meßtemperaturen unabhängiger Viscositätsindex.“

Vortr. zeigt die Vergleichsunmöglichkeit zwischen der „Viscositätspolhöhe“ und dem „Kinematischen Viscositätsindex“.

Es wird vorgeschlagen, den V. I. in folgender Weise zu ändern: Unabhängiger Viscositätsindex = V. I. =  $100 \frac{L-X}{L-H}$  wobei L, X und H nicht die Zähigkeiten, sondern die W = loglog (cst + 0,8) Funktionen aus der Ubbelohdeschen Tabelle sind, während L und H die W-Funktionen der 0 und 100 V. I.-Werte, und X dieselbe Funktion für das unbekannte Öl darstellen.

Die vom Vortr. vorgelegten Viscositäts-Temperatur-Blätter zeigen den bequemen Gebrauch dieses V. I., dessen Vorteile über den bis jetzt gebrauchten V. I. folgende sind:

1. Der U. V. I. ist unabhängig von den Meßtemperaturen und bequem aus dem Ubbelohdeschen Viscositäts-Temperatur-Blatt zu entnehmen.
2. Die Extrapolation außerhalb der 0 und 100 Grenzen gibt keine unmöglichen Werte.
3. Der U. V. I. ändert sich logischerweise mit der Gemischkonzentration.
4. Es ist möglich, die 0 und 100 Grenzen zu ändern, ohne dabei die Grundeigenschaften des U. V. I. zu verlieren.
5. Zwischen den 0 und 100 Grenzen sind die U. V. I.-Werte für gewöhnlich ungefähr dieselben wie die bisherigen Werte für den V. I.

A. Bondi: „Die Bedeutung der Konstitution für Mischungs- und Verdünnungsviscositäten.“

Nach einer Darstellung der theoretischen Ableitbarkeit der Arrheniusschen Formel für die Mischungsviscosität mißt

Vortr. die Größe und Temperaturabhängigkeit des von Lederer in die genannte Formel eingeführten Solvatationsfaktors an verschiedenen Mineralölen und Fettölen. Er erörtert weiter die Zusammenhänge zwischen der chemischen Konstitution und dem Solvatationsgrad.

S. Erk, Reg.-Rat, Physikal. Reichsanstalt, Berlin: „Der Fließwiderstand von Schmierölen bei tiefen Temperaturen.“

Der Fließwiderstand von Schmierölen bei tiefen Temperaturen ist maßgebend für den Kraftbedarf beim Anlassen einer Maschine und für die Aufrechterhaltung der Schmierung, sowohl bei Schwerkraft- als auch bei Druckölen. Die bisher üblichen Prüfverfahren sind unzureichend, weil sie nur einen Teil der maschinentechnischen Forderungen berücksichtigen. Eine mikroskopische Untersuchung des Erstarrungsvorganges ergibt, daß der Stockpunkt mit dem Beginn des Auskristallisierens von Paraffin zusammenfällt. Die mechanische Verflüssigung ist eine Folge der Zerstörung des Kristallskelettes. In einem untersuchten Öl werden zwei Paraffinsorten mit verschiedenem Stockpunkt und verschiedener Kristallgröße beobachtet, die Fließgrenze und Fließwiderstand des Öles bestimmen. Diese beiden Größen werden mit einem Capillarviscosimeter mit veränderlichem Druck gemessen. Nach Zerstörung des Kristallskelettes besitzt das erstarrte Öl keine Fließfestigkeit mehr, aber seine Zähigkeit ist noch abhängig vom Scherengefälle. Eine befriedigende Kennzeichnung des Kälteverhaltens von Schmieröl läßt sich nur durch Messung der Fließfestigkeit und des Fließwiderstandes in Abhängigkeit von Temperatur und Scherengefälle erreichen.

O. Wittrock, Bad Godesberg: „Untersuchung zur Molekularttheorie der Schmierung.“

Vortr. geht erst auf die Hypothesen der hydrodynamischen Reibung ein und stellt fest, daß mit nur völlig planen Oberflächen Schmierversuche durchgeführt werden können. Er beschreibt den für seine Untersuchungen ausgebildeten Apparat, in dem der auf dem Schmierfilm lastende Druck variiert werden kann. Die Dicke dieses Filmes wird optisch gemessen und der Reibungsvorgang laufend photographiert. Mit Hilfe dieses Gerätes zeigt Vortr. die Unebenheiten von Oberflächen und entwickelt eine hydrodynamische Hypothese unter Berücksichtigung der sich zwischen den Unebenheiten bildenden Strömungen. Aus der Dicke des Schmierfilms und der Reibung als Funktion der Zeit leitet Vortr. mehrere Gesetzmäßigkeiten ab, die sich bei dem praktischen Versuch bestätigt haben. Der Einfluß der Oberflächenrauheit war um so größer, je mehr man sich dem Gebiet der halbtrockenen Reibung näherte. Die von Wolff in einem mit hohen spezifischen Flächendrucken belasteten Drucklager beobachteten Anomalien werden durch die hydrodynamische Reibungstheorie des Vortr. geklärt, dies war mit Hilfe der Molekularttheorie der Schmierung bisher nicht möglich. Vortr. mahnt zum Schluß, auf die Oberflächenbeschaffenheit ein besonderes Augenmerk zu richten, da durch diese Fehlerquelle bei Vergleichsversuchen leicht die auf der strukturellen Verschiedenheit der Schmieröle beruhende Wirkung verwischt werden kann.

J. Prevost, Paris: „Maschine zur Untersuchung von Ölen und Gleitmetallen.“

Vortr. beschreibt ein Friktiometer neuester Konstruktion, welches mit ringförmigen Versuchsfächeln arbeitet. Zwei ringförmige Flächen werden durch zwei konzentrische Wellen in Drehbewegung versetzt und versuchen in ihrer Bewegung einen zwischen den beiden liegenden Ring mitzunehmen. Das Schmiermittel fließt tropfenförmig auf diesen Ring. Die verschiedenen Reibungskräfte werden durch Manometer gemessen; der Apparat wird durch Tourenzähler, Tachometer und Thermometer vervollständigt. Die drei Hauptversuchsbedingungen können sich je nach dem Öl in folgenden Grenzen bewegen:

Temperatur von  $-20^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$ .  
Druck von 0,3–100 kg pro  $\text{cm}^2$ .  
Geschwindigkeit von 1–1700 T.

Der Apparat erlaubt die Untersuchung der Schmiermittel, Lagermetalle und die Messung der Metallabnutzung. Vortr. bringt eine mathematische Ableitung für diese Maschine und Ergebnisse von Laboratoriumsversuchen.

J. Prevost, Paris: „Nomographische Darstellung von mechanischen Öl- und Lagermetallversuchen.“

Im Anschluß an den vorhergehenden Vortrag bringt Vortr. seine in den letzten Jahren durchgeführten mechanischen Untersuchungen über Öle und Lagermetalle unter Verwendung eines Friktiometers mit ringförmiger Versuchsfläche. Da man nicht genau die Dicke des Ölfilmes bestimmen kann, geben alle bisherigen Maschinen zurzeit nur Vergleichsmessungen, welche aber trotzdem höchst interessant sind. Um die Auslegung der mit diesen Maschinen erhaltenen Ergebnisse zu erleichtern, beschreibt Vortr. eine graphische Methode, welche durch eine geringe Anzahl von Versuchen die Aufstellung eines sehr einfachen und vollständigen Nomogrammes für Ergebnisse der Öl- und Lagermetalluntersuchungen erlaubt.

J. Groff, Soc. des Raffineries de Pétrole de la Gironde, Paris: „Die Verwendung eines Nomogrammes mit Kennlinien zur Bestimmung der Viscosität von Schmierölen.“

Die graphisch-logarithmische Darstellung nach der A. S. T. M.-Formel wurde vom Vortr. durch ein Koordinatensystem in eine graphische Darstellung von Kennlinien umgewandelt. Dieses Kennliniensystem erlaubt die Lösung verschiedener technischer Probleme, z. B. die Klassierung der Öle, die Umrechnung von Viscositätseinheiten, das Problem von Ölmischungen und die Bewertung von Ölen im Gebrauch. Die verschiedenen Nomogramme werden im Lichtbild gebracht.

E. A. Evans, C. C. Wakefield u. Co., London: „Die Viscositätstemperaturbeziehungen von Kohlenwasserstoffen.“

Vortr. bringt auf einer Anzahl von Tafeln die absolute Viscosität von 93 Kohlenwasserstoffen bei 0°, 20°, 50°, 80° und 100°. Die Ergebnisse wurden zur Diskussion der bekannten Formeln über die Variation der Viscosität in Funktion der Temperatur angewandt. Drei dieser Formeln (A. S. T. M.), die Modifikationen der Formeln von Andrade und Silverman und diejenigen von Batschinski können mit ziemlicher Genauigkeit eine große Anzahl von Viscositäten von Kohlenwasserstoffen angeben. Für diese Formeln besteht eine beträchtliche theoretische Berechtigung.

W. R. Van Wijk u. J. M. Versteeg, Royal Dutch Shell, Laboratorium Amsterdam: „Die Viscosität von reinen Kohlenwasserstoffen.“

Um einen besseren Einblick in die Viscosität von Flüssigkeiten zu erhalten, wurde die Viscosität von einer Anzahl reiner Kohlenwasserstoffe bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Diese Messungen, ergänzt durch einige Messungen anderer Untersucher, zeigten, daß bei derselben Dichte die Viscositäten verzweigter Kohlenwasserstoffe wohl meist höher sind als die der entsprechenden normalen Kohlenwasserstoffe, jedoch in einigen Fällen auch niedriger sein können. Die Viscosität der normalen Kohlenwasserstoffe, als Funktion der Dichte betrachtet, scheint etwa bei Oktan ein Minimum zu erreichen. Bei derselben Dichte verglichen, weichen die Viscositäten der normalen Kohlenwasserstoffe — von Pentan bis Tetradekan — um nicht mehr als 5% voneinander ab.

Steiner: „Die Viscositätstemperaturkurve von Schmierölen.“

Die Viscositätskurven von 9 Ölen und einem Paraffin wurden mit Steiner-Viscosimetern von Grad zu Grad sehr genau gemessen und die Ergebnisse für je 5° tabellarisch zusammengestellt. Die Abweichung der Interpolationsformel  $\log \log (V + 0,8) = A - B \cdot \log T$  von dem wirklichen Verlauf wurde untersucht. Dabei wurden die bisherigen Anschauungen zum Teil bestätigt, zum Teil abgeändert und ergänzt.

1. Die Viscositätstemperaturkurve ist zwischen 20 und 100° keine exakte Darstellung des Zähigkeitsverlaufes viscoser Schmieröle, sondern nur eine angenäherte, deren Genauigkeit für schmiertechnische Zwecke ausreicht. 2. Der additive Wert  $a$  in der Gleichung  $\log \log (V + a) = A - B \cdot \log T$  ist keine Konstante, sondern eine Variable, die zwischen 0,6 und 1,2, im Mittel bei etwa 0,8 liegt. 3. Die Richtung der Abweichung zwischen der Linie und der wirklichen Kurve ist für alle Öle gleich. 4. Bei Fehlerfreiheit der Festpunkte sind die extrapolierten Werte kleiner, die interpolierten größer als die wirklichen. 5. 20 und 100° als Festpunkte ergeben bei 60° für Öle über 50 CST/20° um 0—6% größere Werte als

die wirklichen. 6. Die Ungenauigkeit ist kleiner, wenn man von niedriger Temperatur auf hohe extrapoliert als umgekehrt. Von 20° und 50—60° auf 100° extrapoliert, sind die Werte um etwa 0—3% kleiner, in der umgekehrten Richtung ist mit — 10% und mehr zu rechnen. 7. Bei Zulassung eines durchschnittlichen Fehlers von +5% soll man über 4 CST und zwischen 20 und 100° bleiben.

Gilbert Juge-Boirard, Paris: „Beziehungen zwischen der Viscosität und der Temperatur.“

Für alle Flüssigkeiten ist es möglich, eine logarithmische Beziehung zwischen der Viscosität, ausgedrückt in C.G.S.-Einheiten, und der Temperatur aufzustellen nach der allgemeinen Formel:

$$\log \eta = a \log \frac{t + c}{t_1 + c} + \log \eta_1$$

In dieser Gleichung bedeutet  $\eta_1$  den Viscositätswert des Öles bei der Temperatur  $t_1$ ,  $a$  gibt die Neigung der Graden an und  $c$  ist eine Charakteristik des Öles. Vortr. schildert die anwendende graphische Methode, um  $c$  zu bestimmen, und gibt dessen Wert für zahlreiche Produkte an, deren Viscositätskurve bekannt ist, wie Wasser, Aceton, Äthylalkohol, mineralische und fette Schmieröle usw. Die physikalische Bedeutung dieses  $c$ -Wertes muß noch erforscht werden.

E. I. Lederer, Petroleum-Institut der T. H. Lemberg: „Zur Kenntnis der Viscositätstemperaturfunktion.“

Vortr. untersucht zum erstenmal das „Steilheitsgefälle“ N, d. i. der zweite Differentialquotient der Viscosität nach der Temperatur bei Flüssigkeiten und kennzeichnet das Viscositätsverhalten durch diese Größe. Es zeigt sich, daß  $\log (u'')$  =  $\frac{a}{T} a - b$  ist, und daß diese Beziehung mit derartiger Genauigkeit gilt, daß man bei Abweichungen in einer Meßreihe auf die bei der Messung gemachten Fehler schließen kann. Da  $a$  mit dem Molekulargewicht  $M$  in einem einfachen Zusammenhang steht, lassen sich aus seiner Größe bzw. aus dem Quotienten  $a/M$  Schlüsse auf die Konstitution flüssiger Individuen ziehen. Eine allgemeine Formel, die zur Analyse von Gemischen (Ölen) hinreichen würde, läßt sich jedoch zurzeit noch nicht aufstellen, zumal das vorhandene Untersuchungsmaterial noch verhältnismäßig klein ist. Die Betrachtung des Steilheitsgefälles liefert den theoretischen Hintergrund für die Bewertungszahlen bei Ölen, sofern diese überhaupt physikalisch deutbar und nicht bloß willkürliche, empirische Formulierungen sind (Viscositätsindex, Viscositätsdichtekonstante usw.). Von den bisher aufgestellten Bewertungsgrößen ist die Viscositätspolhöhe die geeignete, und es werden hier ihr theoretischer Hintergrund und die Ursachen aufgezeigt, warum es überhaupt eine Größe, wie die Polhöhe, geben kann und was eigentlich mit ihr gemessen wird.

M. Freund, Budapest: „Über die Eigenschaften von natürlichen und künstlichen Schmierölen auf paraffinischer Grundlage.“

Im Zusammenhang mit früheren Veröffentlichungen hat Vortr. hochwertige Schmierölfabrikate niedrigen spezifischen Gewichts, der Hochdruckhydrierung, der Lösungsmittelextraktion, der chenischen Synthese, der normalen Raffination mit Säure und Erde usw. in der Weise untersucht, daß die Öle annähernd gleicher Viscosität bei 50° in getrennte Versuchsreihen geteilt und die Ergebnisse innerhalb der Versuchsreihen nach ansteigendem spezifischen Gewicht geordnet werden. Es haben sich dabei für alle Eigenschaften, welche mit dem durchschnittlichen Molekulargewicht und Wasserstoffgehalt zusammenhängen, dieselben Gesetzmäßigkeiten ergeben, welche schon früher an Versuchsreihen von Ölen ganz verschiedenen chemischen Charakters und spezifischen Gewichts beobachtet wurden.

Demgemäß scheint bei der Vergleichung von Schmierölen der verschiedensten Fabrikationsart und Herkunft, welche aber bei 50° die gleiche Viscosität haben, mit ansteigendem spezifischen Gewicht der durchschnittliche Siedepunkt, das scheinbare Molekulargewicht und der Wasserstoffgehalt regelmäßig abzunehmen und die Viscositätstemperaturkurve steiler zu werden. Synthetische Schmieröle verhalten sich aber, besonders was die Viscositätseigenschaften anbelangt, nicht unbedingt entsprechend. Von dieser Gesetzmäßigkeit könnte bei der Bewertung der Schmieröle Gebrauch gemacht

werden, da die einfache Bestimmung des spezifischen Gewichtes eine ganze Gruppe von Eigenschaften zu erfassen vermag, vorausgesetzt, daß man Öle vergleicht, welche bei einer Bezugstemperatur die gleiche Viscosität zeigen.

B. H. Lincoln u. G. D. Byrkit, Continental Oil Co., Ponca City, Okla., USA.: „Verbesserte Schmiermittel und Schmierung.“

Aus früheren Arbeiten des Vortr. ist bekannt, daß Zusatz von chlorierten Derivaten die Schmiereigenschaften eines Öles verbessert. Im Timken-Apparat werden die chlorierten, den Ölen zugesetzten Produkte als Funktion ihrer Aktivität klassifiziert. Methylendichlorstearat hat sich als besonders wertvoll erwiesen. Die Steigerung der Schmierfähigkeit allein ist aber noch kein Kriterium für die Schmierölverbesserung; nach Ansicht des Vortr. müssen folgende 4 Punkte berücksichtigt werden:

1. Prüfung auf thermische Stabilität, Korrosion auf Metalle, Flüchtigkeit und Neigung, die Alterungsbeständigkeit von Ölen herabzusetzen. 2. Theoretische Untersuchung der Fähigkeit, beständige, gut absorbierte Filme zu bilden. 3. Laboratoriumsmäßige Bestimmung der Tragfähigkeit des verbesserten Schmiermittels und Ermüdungserscheinungen der Metalle (Timken-Maschine). 4. Praktische Fahrversuche auf der Straße.

#### Wissenschaftliche Laboratoriumsuntersuchungen.

A. Andant, Physikal. Laboratorium der Sorbonne, Paris: „Die Anwendung des Raman-Spektrums bei der Untersuchung von Kraftstoffen.“

In dem Raman-Spektrum eines Gemisches chemischer Körper, die nicht miteinander reagieren, in flüssiger Phase findet man die Raman-Linien eines jeden Bestandteils, ohne daß eine Verschiebung der Linien eintritt. Die Intensität der Linien gibt über das Mengenverhältnis der Bestandteile Auskunft. Vortr. hat diese optische Analysenmethode zur Untersuchung von Benzinen verschiedenen Ursprungs verwendet und bei einzelnen Benzinen bis zu 19 Bestandteile festgestellt. Die praktische Verwendung dieser Analysenmethode ist zurzeit nur durch die ungenügende Kenntnis beschränkt, welche man von den Raman-Spektren der reinen Kohlenwasserstoffe besitzt.

Lacomte, Straßburg: „Die Untersuchung von Kraftstoffen und Ölen mit Hilfe des infraroten Absorptionsspektrums.“

Louis, Straßburg: „Untersuchung von höher siedenden Fraktionen von Mineralölen.“

Die Ausgangsprodukte waren Destillate von elsässischen Schmierölen. Diese wurden mit Hilfe von Aceton in 3 Teile von verschiedenen Eigenschaften getrennt. Das Verhältnis und die Eigenschaften dieser Fraktionen geben interessante Anhaltspunkte über die Zusammensetzung des Öles. Ölanteile gleichen Siedepunktes im Kathodenvakuum wurden durch Lösungsmittel und durch nachfolgende Destillation fraktioniert. Die Untersuchung der Endfraktionen ergab, daß Mononaphthene mit langer Seitenkette und Pentanaphthene mit kurzer Seitenkette vorhanden sind. Ihre Molekulargewichte liegen zwischen 400 und 500.

Louis, Straßburg: „Beitrag zur Untersuchung von Rohölen.“

Eine große Anzahl verschiedenster Rohöle wurde zunächst bei Atmosphärendruck bis zu einer Temperatur von 250° destilliert. Die Rückstände wurden im Kathodenvakuum fraktioniert. Die erhaltenen Fraktionen wurden folgenden Prüfungen unterworfen: Spezif. Gewicht, Refraktion und Viscosität bei verschiedenen Temperaturen. Diese Werte werden für die Fraktionen kurvenmäßig aufgetragen. Es ergeben sich je nach der Provenienz der Öle große Unterschiede, die zur Charakterisierung der Öle vom Vortr. herangezogen werden.

A. Maillard: „Schweres Wasser im Erdöl.“

Vortr. hat in Benzinen verschiedener Herkunft Deuterium durch folgendes Verfahren bestimmt: Verbrennung einer genügend großen Menge Benzin, um 20 l Verbrennungswasser zu erhalten; Konzentration dieses Wassers durch Elektrolyse

auf 5 cm<sup>3</sup>; schließlich Bestimmung seiner Brechungszahl und seines Schmelzpunktes. Zum Vergleich wurden 20 l Leitungswasser behandelt. Die Ergebnisse waren folgende: Wenn man den Deuteriumgehalt des gewöhnlichen Wassers mit  $1/_{4000}$  annimmt, so ergibt das von Benzinen aus Pechelbronn und Peru gebildete Wasser den Wert von  $1/_{1920}$  bzw. von  $1/_{2500}$ . Auf dieser Grundlage kann man einen Deuteriumgehalt von 0,94 bzw. 0,72 pro 1000 berechnen. Die Bestimmung von schwerem Wasser von Benzinen anderer Ursprungs wird fortgeführt.

R. Fabre: „Über die physiologischen Eigenschaften von Erdölkohlenwasserstoffen.“

Vortr. berichtet zuerst über die in der Literatur bekannten Vergiftungsscheinungen nach Einatmen von flüchtigen oder nicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen und schlägt vor, nacheinander die physiologische Wirkung von flüchtigen und von Extraktten nicht flüchtiger Erdölkohlenwasserstoffe zu untersuchen. Von den ersten ist bekannt, daß sie eine betäubende und den Blutkreislauf störende Wirkung besitzen, während die zweiten Hautentzündungen bis zu krebsartigen Erkrankungen hervorrufen können. Tabellarisch werden die in England von 1920—1930 gezählten Erkrankungsfälle wiedergegeben. In dieser Tabelle sind alle Teerdestillationen, Gaswerke sowie Mineralölraffinerien enthalten.

Th. Urbanski u. M. Son, Sprengstofflaboratorium der Hochschule Warschau: „Über die Nitrierung von paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen.“

Vortr. berichten über eine neue Nitriermethode der gesättigten Kohlenwasserstoffe, wie normale Paraffine und Polymethylen-Kohlenwasserstoffe (Cyclohexane). Sie besteht in der Einwirkung von Stickstoffpentoxyd auf Dämpfe von Kohlenwasserstoffen bei über 100°. Die Mehrzahl der Kohlenwasserstoffe gibt die beste Ausbeute in der Nähe von 200°. Die Reaktion erfolgt vollständig in der Gasphase. Die Reaktionsprodukte werden in einem Kühler kondensiert. Die Vortr. konnten Propan, Methan und die normalen Kohlenwasserstoffe mit längerer Kette von C<sub>5</sub> bis C<sub>9</sub> nitrieren. Durch diese Methode wurde das Nitromethan und eine gewisse Menge des Polynitromethans erhalten; von Propan, Pentan, Hexan, Heptan, Oktan und Nonan ausgehend, wurden die entsprechenden Mono- und Dinitro-Verbindungen hergestellt. Cyclohexan bildet Nitrocyclohexan. Die Ausbeute kann 60—75% des theoretischen Wertes erreichen, bei Methan ist sie viel geringer.

W. Bielenberg, Freiberg i. Sa.: „Refraktometrische Studien an Kohlenwasserstoffen.“

Der Brechungsindex wird bei der Mineralöluntersuchung fast regelmäßig bestimmt, ohne daß indessen eine sinngemäße Verwertung der so erhaltenen Kennzahl damit verbunden wird. Da neben der (eliminierbaren) Temperatur auch Konstitution und Molekulargewicht den n<sub>D</sub>-Wert beeinflussen, so ist seine unmittelbare Auswirkung auch gar nicht möglich. Die von anderer Seite vorgeschlagenen Mol.-Gew.-Diagramme lassen hingegen in Verbindung mit anderen Kennzahlen eine gewisse Kennzeichnung der Öle nach den in ihnen vertretenen Kohlenwasserstoffklassen zu. Das Molekulargewicht ist jedoch auch bei relativ enger Fraktionierung nicht eindeutig bestimmbar, da die Siedepunkte der einzelnen Isomeren zum Teil erheblich voneinander abweichen. Es wird deshalb vorgeschlagen, den Brechungsindex über den Siedepunkt statt Mol.-Gew. aufzutragen. Da konstitutive Verschiedenheiten in der Dispersion stärker zum Ausdruck kommen als in der Refraktion, werden weitere Diagramme aufgestellt, bei denen die Dispersion n<sub>F</sub>—n<sub>O</sub> bzw. der Quotient n<sub>D</sub>/(n<sub>F</sub>—n<sub>O</sub>) über den Siedepunkt aufgetragen werden. Es ergeben sich dann sehr viel klarere Diagramme, in denen die einzelnen Kohlenwasserstoffklassen sehr deutlich voneinander getrennt liegen. Der eben genannte Quotient zeigt eine ganz ähnliche Abhängigkeit von der Konstitution wie die sog. Abbesche Zahl n<sub>D</sub>—1/n<sub>F</sub>—n<sub>O</sub>, deren Verwendbarkeit zur Konstitutionsermittlung vom Vortr. schon früher dargetan worden ist.

J. v. Braun, Heidelberg: „Synthetische Versuche in der Richtung der Naphthensäuren.“

Ausgedehnte Untersuchungen in den letzten Jahren haben zur Entwicklung einer Anzahl von Abbaumethoden geführt,

die die Natur der Naphthensäuren aufzuklären gestatten, und damit auch einen Einblick in die Konstitution der Erdölkohlenwasserstoffe, mit denen die Naphthensäuren genetisch verknüpft sind. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wird festgestellt, daß die Naphthensäuren im wesentlichen die Zusammensetzung  $C_nH_{2n-2}O_2$  bzw.  $C_nH_{2n-4}O_2$  besitzen, also der monocyclischen oder der bicyclischen Reihe angehören. Das Ergebnis ist inzwischen durch die Synthese solcher mono- und bicyclischen Säuren weitgehend gestützt worden. Als Ausgangsstoffe für die Synthese dieser Säuren dienten neben der Adipinsäure Derivate der Geraniumsäure und das Cyclopentadien. Die Umwandlung dieser Verbindungen und die Synthese einer Anzahl von Säuretypen, die den Naphthensäuren ähnlich sein dürften und in ihrem Gefüge fünf Ringe enthalten, wird eingehend geschildert. Die Synthese von bicyclischen Säuren ist ungleich schwieriger. Sie konnte aber in einigen Fällen ebenfalls mit Erfolg durchgeführt werden. Als Ausgangsstoffe hierfür dienten in erster Linie die Chlor-methylverbindungen des Tetralins und des Indens, deren Darstellung und Überführung in Säuren an Hand einiger Beispiele erläutert wird. Das Studium dieser chemisch reinen Verbindungen dürfte wichtige Aufklärungen über das Verhalten der Erdölkohlenwasserstoffe und der aus dem Erdöl isolierten Naphthensäuren geben.

### Verwendung.

Vorsitzender: Generalinspekteur der Luftfahrt Prof. Dumanois.

J. Cournot: „Metalle, die für die Konstruktion von Verbrennungskraftmaschinen verwendet werden.“

Vortr. bringt einen Überblick über den neuesten Stand der Technik und geht dann ausführlich auf das Gebiet des Gußeisens ein, von dem er feststellt, daß seine industrielle Verwendung noch ungenügend von wissenschaftlichen Erkenntnissen durchsetzt sei. Vom Standpunkt des Motorenbauers erblickt Vortr. im Gußeisen mehr als in Stahl oder anderen Metallen ein einfaches und widerstandsfähiges Baulement für Verbrennungskraftmaschinen. Zum Schluß bringt Vortr. die neuesten Erkenntnisse und Ergebnisse der amerikanischen Dieselmotorenkonstruktion.

Ricard: „In Motoren verwendete Speziallegierungen.“

Firma Sulzer, Schweiz: „Versuche an einem Viertakt-Sulzer-Diesel mit mechanischer Einspritzung bei Verwendung von rohen Dieselkraftstoffen.“

Der Versuch hatte das Ziel, leichte Kraftstoffe und rohe Dieselkraftstoffe im Betrieb zu vergleichen. Für die Erwärmung des rohen Dieselkraftstoffes unter Druck ist von der Firma Sulzer mit Erfolg eine besondere Einrichtung ausgebildet worden, damit Kraftstoffpumpen und Einspritzdüsen unter normalen Bedingungen arbeiten können. Die Kraftstoffdüsen waren nach dem Betrieb mit rohem Dieselkraftstoff in vortrefflichem Betriebszustand geblieben, ohne wahrnehmbare Abnutzungsspuren. Die Auslaßventile waren sauber und trocken. Die Einlaßventile waren in normalem Zustand geblieben. Die Kraftstoffpumpen zeigten eine schätzbare Abnutzung. Die Kolben des Motors sind sauber geblieben und frei von Koks. Die Kolbenringe hatten eine erhebliche Abnutzung, besonders die oberen. Die Zylinderbuchsen waren am oberen Ende stark ausgetragen. Vortr. stellte fest, daß die Abnutzung der Kolben und der Ringe durch einen hohen Gehalt an Tonerde und die im Kraftstoff enthaltenen Verunreinigungen hervorgerufen war. Die Vergleichsversuche haben bewiesen, daß die Versorgung von Dieselmotoren mit mechanischer Einspritzung mit Rohölen, vorausgesetzt einige Vorsicht, dank der von der Firma Sulzer entwickelten Vorrang zur Erwärmung der rohen Dieselkraftstoffe unter Druck keine Schwierigkeiten bietet.

Heinrich, Versuchsanstalt der Fa. Bosch, Stuttgart: „Einfluß der Viscosität des Kraftstoffes auf das Förder- und Einspritzsystem bei Dieselmotoren.“

Vortr. stellt fest, daß noch bei Viscositäten von  $10^6$  E und mehr bei geeigneter Anordnung der Leitung vom Tank zur Förderpumpe, sowie bei geeigneter Förderpumpe, keine Schwierigkeiten bestehen. Am wesentlichsten ist der Einfluß

der Viscosität bei der Filterung des Kraftstoffes vor der Einspritzpumpe.  $6-10^6$  E müssen hier als obere Grenze angesehen werden, wenn man noch eine ausreichende Durchflußmenge und genügende Reinigung erreichen will. Der Einfluß der Viscosität auf die Fördercharakteristik der Einspritzpumpe ist in der Praxis sehr unbedeutend. Die normalen Einspritzpumpen werden so hergestellt, daß sie auch bei einer Viscosität von  $1-1,5^6$  E, bei der sich überhaupt erst ein Einfluß bemerkbar macht, einwandfrei arbeiten.

Neben der Düsenform und dem Düsendruck sind für das richtige Arbeiten der Düse bzw. für den richtigen Ablauf der Verbrennung im Dieselmotor von größter Wichtigkeit die Spritzzeit, d. i. die Zeit, in der der Kraftstoff durch die Düse in den Zylinder eingespritzt wird, und der Fortschrittsgrad, d. i. die Strahlgeschwindigkeit, mit der der Kraftstoff aus der Düse austritt und in dem Zylinder sich verteilt. Die Spritzzeit wird von der Viscosität sehr wenig beeinflußt. Der Einfluß der Viscosität auf den Fortschrittsgrad ist folgender: Je höher die Viscosität ist, um so schlechter ist natürlich die Zerstäubung und um so größer bleiben die Kraftstofftröpfchen. Da die gesamte Strahlenenergie bei guter oder schlechter Zerstäubung gleich ist, so ist es erklärlich, daß bei sehr guter Zerstäubung, d. h. bei kleiner Viscosität, der Kraftstoffstrahl nicht so weit in der Luft vordringen kann wie bei schlechter Zerstäubung, d. h. hoher Viscosität.

Anschließend streift Vortr. das Kapitel der Schmierfähigkeit des Kraftstoffes.

Y. Altchidjian: „Betrachtungen über die Verwendung von Schwerölbrennern bei Zentralheizungen.“

Minne: „Die Entwicklung von Schwerölbrennern in Frankreich.“

H. Löffler: „Die Verwendung von Erdölprodukten in Gaswerken.“

Die Verwendung von Erdöl und Erdölprodukten in der Gaserzeugungsindustrie kommt nur für jene Länder in Frage, in denen Erdöl reichlich vorhanden oder zu einem Preis erhältlich ist, welcher der Gasindustrie Vorteile bietet. Aus diesem Grunde sind die Verfahren in erster Linie in den Vereinigten Staaten entwickelt worden. Das Öl wird zur Carburation von heizschwachen Gasen (Generatorgas, Wassergas usw.) verwendet. Das carbierte Wassergas dient dann entweder zur Spitzendeckung in Gaserzeugungsanstalten oder für sich allein als Heizgas. Die Spitzendeckung mit Spaltgaswassergas hat den Vorteil, daß eine gleichzeitige Steigerung des Koksanfalles nicht eintritt. Als Carburieröle kommen Rohöl, Gasöl und Rückstandsöl der Erdölderstellung in Frage. Maßgebend für die Brauchbarkeit des Öles ist dessen Siedeverhalten; es soll keine allzu leichten Bestandteile enthalten, die sich infolge hoher Flüchtigkeit der Spaltung entziehen. Ferner müssen Zersetzungstemperatur (meist  $700-800^{\circ}$ ) und Zersetzungzeit dem zu verwendenden Öl angepaßt werden. Die Carburation kann in einer Generatoranlage oder in einem Retortenofen oder Kammerofen vorgenommen werden. Eine Generatoranlage zur Erzeugung von ölcarbiertem Wassergas besteht aus dem Wassergasgenerator, dem Vergaser und dem Überhitzer. Das Öl wird in den Vergaser eingespritzt und gespalten. Im Überhitzer wird es nochmals gespalten und dadurch Kondensation im Rohrnetz vermieden, das Gas wird permanent. Der beim Spalten entstehende Koks scheidet sich im Vergaser ab und wird in der Gasperiode in Wassergas verwandelt. Mit Hilfe des Terziärschen Koeffizienten kann man auf Grund der Ölkonstanten den ganzen Prozeß rechnerisch erfassen und das Verhalten des Öles beim Carburieren vorhersagen.

M. Linder, Ingenieur à la Sté Air-Equipements: „Ein Leistungsmesser zum Bremsen von Motoren auf Prüfständen.“

Vortr. schildert die Wirkungsweise eines Leistungsmessers mit Zahnradpaaren, um die elektrischen oder die hydraulischen Dynamometer zu ersetzen. Er besteht aus einem konischen Zahnrad, welches durch ein Planetenzahnrad die Leistung des Motors auf ein zweites konisches Zahnrad von gleicher Größe und auf derselben Welle überträgt. Die Kreuzwelle des Planetenzahnrades geht durch das Zahnradgehäuse und nimmt die Leistung des Motors und die Bremsleistung des Propellers

auf. Das ganze Zahnradgehäuse ist pendelnd aufgehängt. Der Motor wird also durch einen Propeller gebremst, dessen Wind benutzt wird, um den Motor zu kühlen und gleichzeitig zu bremsen.

Bräutigam, Berlin: „Die Verwendung von Bitumen zur Abdichtung.“

Bösenberg, Braunschweig: „Bitumen zur Isolierung von Eisen und Beton.“

Vortr. behandelt nur die Isolierung von Eisen und Beton gegen Wasser, bespricht frühere Versuch zur Isolierung mit bituminösem Material und gibt die Gründe an für ihr Versagen. Die Isolierung mit Naturasphalt, der neben mineralischen Zuschlägen 6—8% Bitumen enthält, bietet große Vorteile. Die Methoden der Anwendung des Materials im Brücken- und Straßenbau werden an einigen Beispielen erörtert.

Bekinsale: „Die Verwendung von Bitumen in der Kabelindustrie.“

Bouman, Laboratorium „Delft“ der Royal Dutch Shell: „Der Einfluß der Viscosität und der Verdampfbarkeit auf den Ölverbrauch.“

Vortr. gibt eine Übersicht über Art und Weise des Schmierölverbrauchs in Verbrennungskraftmaschinen und zählt die Faktoren auf, die diesen Verbrauch beeinflussen. Viscosität und Verdampfbarkeit werden besonders hervorgehoben; beide Faktoren sind aber, wie Versuche zeigten, stark von dem Motorenzustand und der Motorentyp abhängig. In der Regel beeinflußt die Viscosität des Schmieröles den Ölverbrauch in höherem Maße als die Flüchtigkeit des Öles.

W. J. D. van Dijck u. H. Block, Holland: „Hochdruckschmiermittel.“

Vortr. beschreibt ein in dem Laboratorium der Royal Dutch Shell in Delft ausgearbeitetes Verfahren zur Erprobung von Höchstdruckschmiermitteln. Hierbei wird der sog. Vierkugelapparat benutzt, worin drei zusammengeklemmte Kugeln in Ruhe in einer mit dem zu untersuchenden Öl gefüllten Schale angeordnet sind, während eine vierte mit 1500 Umdrehungen pro Minute rotierende Kugel gegen sie angedrückt wird. Der Reibungsdrehmoment wird registriert und der jeweilige Verschleiß der Kugeln bei verschiedenen Belastungen gemessen. Verschleißkurven von einigen typischen Höchstdruckschmiermitteln und Lichtbilder von Verschleißpunkten an den Kugeln werden gezeigt. Die Vorteile des Apparats im Vergleich zu anderen bestehenden Erprobungsapparaten werden besprochen.

K. Schwaiger, Fa. Daimler-Benz, Gaggenau: „Untersuchung über den Einfluß der Schmiermittel auf den Anlaßvorgang bei Motoren.“

Auf Grund von Messungen unter 0° hat Vortr. ein Kälteviscosimeter entwickelt; die wesentlichen Bestandteile dieses Rotationsviscosimeters sind 2 ineinander gesteckte Zylinder, die an den Berührungsflächen mit dem Versuchsol benetzt werden und gegeneinander zu drehen sind. Der Spalt für den Ölfilm beträgt nur 0,05 mm, entspricht also ungefähr den Laftoleranzen von hochbeanspruchten modernen Motorlagern. Der ölenetzte Meßzylinder wird in einem besonders konstruierten Kühlschrank abgekühlt. Während der äußere Zylinder festgehalten wird, wird der innere unter Zuhilfenahme eines konstanten Gewichtes in Drehung versetzt. Die Zeit für die Zurücklegung einer halben Zylinderumdrehung wird gestoppt und gibt nach Multiplikation mit der Apparatonstante die dynamische Viscosität des Öles in Centi-Poise an. Der Vergleich zwischen den Meßwerten des motorischen Versuchs und des Kälteviscosimeters bringt gleichwertige Ergebnisse. Zum Schluß zeigt Vortr., daß der Viscositätsverlauf mancher Schmieröle unter 0° nicht mehr den bis heute dafür aufgestellten Formeln entspricht.

A. C. Vobach u. M. Faierlie, Sinclair Refining Co., USA.: „Tenol — ein neues Schmiermittelcompound für Dieselmotore.“

Ringverklebung und starke Ring- und Zylinderabnutzung der modernen Hochleistungsdieselmotore erforderten nach

Ansicht des Vortr. die Schaffung eines zusammengesetzten Schmiermittels. Von den Chemikern und Technikern der Sinclair Refining Company wurde dieses Dieselöl entwickelt, das den Betriebsansprüchen hervorragend gerecht wird. Wie der Name schon sagt, kann über die chemische Zusammensetzung dieses Öles nichts ausgesagt werden. Versuche in Prüfmotoren zeigen, daß das zusammengesetzte Schmieröl Eigenschaften besitzt, die ein einfaches Mineralöl nicht aufweist.

Boisseaux, Paris: „Die Messung der Schmierölverdünnung in gebrauchten Motorenölen.“

Gräfe, Dresden: „Die Behandlung von gebrauchten Ölen, besonders von Motorenölen.“

Von Philippovich, Berlin: „Die Veränderung von Flugmotorenöl im Betrieb und ihre Prüfung“<sup>18)</sup>.

Die Neigung eines Öles zur Kolbenringverpitchung ist durch sein Verhalten unter den am Kolbenring herrschenden Verhältnissen bestimmt. Das Schmieröl hat dort zwei gegenseitige Bewegungen: während das im Umlauf befindliche, verhältnismäßig wenig veränderte Öl von dem Kurbelgehäuse zum Verbrennungsraum dringt, bewegt sich das aus dem Verbrennungsraum kommende, oxydierte und mit Ölkohle durchsetzte Öl zum Kurbelgehäuse hin, wo es je nach seinem Zustand mehr oder weniger zum Verschlammnen neigt. Das Kolbenringfestsitzen ist durch die Neigung des Öles bestimmt, bei dem zweiten Weg Asphalt (mit mehr oder weniger Ölkohle) abzusetzen. Dafür sind folgende Eigenschaften von Bedeutung:

1. Die Viscosität als Maß der zum Verbrennungsraum dringenden Ölmenge.
2. Die Flüchtigkeit als Maß der im Verbrennungsraum zurückbleibenden Ölmenge.
3. Die Oxydationsneigung als Maß der in diesem Restöl entstehenden Asphaltmenge.
4. Die Verkokungsneigung als Maß der Menge fester Rückstände, die entstehen.
5. Die Reaktionsfähigkeit und Haftfestigkeit der Ölkohle als Maß der zurückbleibenden Kohlemenge.
6. Die Asphaltlöslichkeit als Maß der Neigung des Öles, gebildeten Asphalt in Lösung zu halten.
7. Die Beständigkeit von Suspensionen von Ölkohle in Öl als Maß der Ausflockung.

Für die Messung dieser verschiedenen Eigenschaften wurden in einem kleinen Prüfmotor Prüfverfahren ausgearbeitet, insbes. zur Messung der Reaktionsfähigkeit der Ölkohle, der Asphaltlöslichkeit, der Flüchtigkeit und der Neigung zum Kolbenringfestsitzen. Überdies wurde ein neues Oxydationsverfahren angewendet, das mit 10 g Öl die Messung der relativen Flüchtigkeit und der Oxydationsneigung gestattet. Bei der Auswertung der Vergleichswerte muß darauf geachtet werden, daß man wirklich nur diejenigen Laboratoriumsversuche und Motorergebnisse in Beziehung setzt, die einen inneren Zusammenhang aufweisen. Zwischen der Untersuchung im kleinen Prüfmotor und einem großen Einzylinderprüfmotor ergab sich befriedigende Übereinstimmung; die Werte des Laboratoriumsverfahrens (DVL-Änderung) zeigten i. allg. brauchbare Übereinstimmung mit der im kleinen Prüfmotor bestimmten Laufzeit bis zum Kolbenringfestsitzen, außer bei Regeneraten. Wenn also auch die Flüchtigkeit und die Oxydationsneigung der Öle von sehr großer Bedeutung für das Ringstecken sind, muß doch ein anderer Wert, wie z. B. die Verkokungsneigung, thermische Beständigkeit, Asphaltlösungsvermögen, Suspensionsvermögen oder die Schmierfähigkeit, eine Rolle spielen und berücksichtigt werden. Die Verschlechterung der Laufzeiten von Regeneraten zeigt, daß man solche Öle mit Vorsicht verwenden muß. Die Laufzeit der Öle wird vor allem durch Temperatur und Kraftstoffverbrauch beeinflußt, aber bei den einzelnen Ölarten in verschiedenem Maße, so daß eine sinngemäße Ölprüfung für die Öle Temperaturkurven — gegebenenfalls bei 2—3 Verbräuchen — aufnehmen müßte.

<sup>18)</sup> Vgl. hierzu Noack, „Über Prüfung und Bewertung von Schmierölen für Kraftfahrzeuge; Beiheft zu den Ztschr. des VDCh Nr. 28. Verlag Chemie, Berlin 1937.

C. A. Bouman, Laboratorium „Delft“ der Royal Dutch Shell: „Die Alterung von Schmierölen in schnellaufenden Dieselmotoren.“

In schnellaufenden Dieselmotoren wird die Verschmutzung des Schmieröls hauptsächlich durch unvollkommene Verbrennung im Verbrennungsraum entstehen. Ein Teil dieser Verschmutzung wird von dem Schmierölfilm auf der Zylinderwand festgehalten und gelangt von dort aus in das Kurbelgehäuse. Die Verunreinigung des Schmieröls durch Produkte, die aus dem Schmieröl selbst unter dem Einfluß hoher Temperaturen entstehen, kommt erst an zweiter Stelle in Betracht. Beim Vergleich der Verunreinigung von Schmieröl in verschiedenen Motoren ist es praktisch, die Verunreinigung des Schmieröls im Kurbelgehäuse in Gramm pro PS-Stunden auszudrücken. Die Verunreinigung des Schmieröls im Kurbelgehäuse nimmt nicht proportional der Betriebszeit zu, sondern ist an eine gewisse Grenze gebunden infolge des Ölverbrauchs und in Übereinstimmung mit ihm. Der Einfluß des mittleren indizierten Kolbendruckes auf die Bildung von Ruß im Öl des Kurbelgehäuses und von Kohle im Verbrennungsraum schnellaufender Dieselmotoren läßt sich wie folgt beschreiben: bei hohem mittleren indizierten Druck ist die Verunreinigung des Öles im Kurbelgehäuse durch Ruß (hauptsächlich aus Kraftstoff) bedeutend höher und das Gewicht der Kohleablagerung im Verbrennungsraum (hauptsächlich vom Schmieröl herrührend) viel niedriger als bei niedrigem mittleren indizierten Druck. Bei vielen schnellaufenden Dieselmotoren mit direkter Einspritzung nimmt die Neigung zur Bildung von Ruß im Schmieröl mit steigender Cetenzahl des Kraftstoffes zu.

M. Liné: „Die Alterung von Schmierölen in Dieselmotoren.“

An Hand vergleichender Diesel-Schmieröl- und Rückstands-Analysen wurden von Vortr. folgende Einflüsse untersucht: Brennstoffart und Qualität, konstruktive Anordnungen der Motoren, Anwendungsbedingungen des Schmiermittels und Betriebsbedingungen der Motoren, sowie Natur der verwendeten Schmiermittel. Die Konstruktion der Motoren hat sehr große Bedeutung, insbes. infolge der Verbrennungserscheinungen, die sogar je nach der Form des Zylinderkopfes verschieden sind. Die Faktoren — Anwendungsbedingungen des Schmiermittels und Betriebsbedingungen der Motoren — beziehen sich hauptsächlich auf den Einfluß auf Betriebsdauer des Öles, die verlangte Motorleistung, die Drehzahl und die Belastungsveränderung. Der Einfluß der übrigen Anwendungsbedingungen — Temperatur (des Wassers und des Öles), Öldruck, Brennstoff- und Schmierölverbrauch — ist noch zu untersuchen. Was das Schmieröl betrifft, so hat nicht nur seine Qualität, sondern auch seine Eignung für eine bestimmte Motorentypen einen beträchtlichen Einfluß auf die Rückstandsbildung in den Motoren.

H. Block, Laboratorium „Delft“ der Royal Dutch Shell: „Die Oberflächentemperaturen von unter hohem Druck stehenden Schmierfilmen.“

Vortr. zeigt eine einfache Methode zur Errechnung der unter sog. Höchstdruckschmierverhältnissen infolge Reibungswärme auftretenden Oberflächentemperaturen, z. B. bei im Eingriff befindlichen Zahnräumen hoch belasteter Zahnrädergetriebe. Diese Temperaturen sind für verschiedene Arten von Zahnrädern errechnet worden; unter den geschilderten Verhältnissen können hohe mittlere Oberflächentemperaturen von vielen hundert Grad Celsius an den Berührungsstellen auftreten. Praktische Versuche haben diese Schlüssefolgerung bestätigt. Es ist klar, daß neben den hohen Drucken die hohen Oberflächentemperaturen bei der Schmierung gleichfalls eine wichtige Rolle spielen, so daß Untersuchungen in dieser Richtung sowohl im praktischen Betrieb als auch in Versuchsanordnungen anzustellen sind, um eine richtige Einsicht in das Höchstdruckschmierproblem zu bekommen.

Guillermat, Woog, Givaudon, Chmelevsky u. Schmitt, Raffinerie Française, Paris: „Beitrag zur Bewertung von Heißdampfzylinderölen.“

Vortr. hat eine Einteilung der Öle nach den Laboratoriumsergebnissen aufgestellt, die auf den Veränderlichkeitseigenschaften begründet war. Die Versuche im Betrieb haben gezeigt, daß die Veränderlichkeit nicht der wesentlichsste Faktor

ist, und daß einige Eigenschaften, mit der Emulsionsfähigkeit zusammenhängend, mehr mit der Wirklichkeit übereinstimmen.

Tomasi, Paris: „Die Verwendung von Olivenöl zur Schmierung von Verbrennungskraftmaschinen.“

Maillard, Paris: „Über unvollkommene Verbrennungsprodukte aus Verbrennungskraftmaschinen.“

Vortr. hat aus den Auspuffgasen einer Verbrennungskraftmaschine eine Anzahl von Produkten verschiedener Natur isoliert. Er hat besonders Säuren, neutrale Spaltprodukte und Körper, die wahrscheinlich aus Aldehyden bestehen, gefunden. Letztere verharzen bei ziemlich niedriger Temperatur und bilden eine sehr harte Substanz, wie man sie gewöhnlich in den Kolbenringen findet.

M. Scruys, Paris: „Anomalien der Verbrennung in Verbrennungskraftmaschinen.“

Vortr. definiert erst den Begriff der eigentlichen Verbrennung, der Pseudoverbrennung, der Selbst-, Vor- und Wiederzündung, des Klopfens und der Nachverbrennung. Vortr. hat einen „Detonindex“ konstruiert, den er in seinen Anwendungsmöglichkeiten beschreibt.

W. Wilke, Mannheim: „Methanol als Motortreibstoff.“

Als Gemischbestandteil der bekannten Kraftstoffe kommen die besonderen Eigenschaften des Methanols nicht zur Geltung. Wesentliche Unterschiede zeigen sich jedoch, sobald Methanol in unvermischem Zustand zur Anwendung kommt. Es wurde das motorische Verhalten des Methanols untersucht, ohne auf die Frage der Wirtschaftlichkeit einzugehen. Einleitend gibt Vortr. eine umfangreiche Zusammenstellung der physikalisch-chemischen Eigenschaften (Heizwert, Luftbedarf, Gemischheizwert, Verdampfungswärme, Dampfspannung, Verdunstungsgeschwindigkeit, Explosionsgrenzen, Zündgeschwindigkeit) des Methanols zum Teil im Vergleich mit den gebräuchlichen Kraftstoffen. Die praktische Prüfung des Methanols im Motor hatte folgendes Ergebnis: Trotz seiner abweichenden Stoffdaten im Brenngemisch unterscheidet sich das Methanol kaum von den Brenngemischen anderer Kraftstoffe, wenn man diesen Gemischen die gleichen Bedingungen von Druck und Temperatur gibt. Der indizierte Wirkungsgrad errechnet sich aus dem Druck-Weg-Diagramm bei Methanol zu 42% (bei Benzin 38%). Sehr günstig verhält sich Methanol in seinen Klopfegenschaften. Die Oktanzahl aus dem Mischwert berechnet, wurde zu 135 bestimmt. Sie liegt damit noch über der des Benzols und des Äthanols. Es lassen sich daher Kompressionsgrade von 1:12 und mehr erreichen. Abschließend teilt Vortr. die Ergebnisse einiger Prüfstands- und Fahrbetriebsversuche mit.

T. A. Boyd, I. Withrow u. G. M. Rassweiler, General Motors Corporation, Research Laboratories Section, Detroit, USA.: „Untersuchungen über die Verbrennung in Otto-Motoren“<sup>9)</sup>.

Vortr. bringt die Ergebnisse mehrjähriger Forschung auf dem Gebiete der Benzimotoren. Die Arbeiten wurden größtenteils im Motor selbst durchgeführt. Unter den vielen Mitteln, die verwendet wurden, um den Verbrennungsraum der Forschung zu öffnen, waren die folgenden: ein Indicator, der die Druckzeitkurven gab; ein Gasproben-Entnahmestiel, das an jedem beliebigen Punkt angebracht werden konnte und das zu jeder Zeit genauestens geöffnet und geschlossen werden konnte; Fenster verschiedener Größen und Formen; Vorrichtungen, die gestatteten, die Verbrennungsvorgänge sichtbar zu machen oder photographisch aufzunehmen; ein Hochfrequenzkinoapparat bis zu 5000 Bilder/s; Spektrographen für Beobachtung von Emissions- und Adsorptionsspektren und für Flammen temperaturmessungen.

Von den Ergebnissen bringt Vortr. die folgenden: Bei nicht klopfender Verbrennung bewegt sich eine schmale Flammenfront, in der die eigentliche Brennreaktion stattfindet, von der Zündkerze durch die Ladung mit einer Geschwindigkeit, die fast proportional mit der des Motors zunimmt. Bei klopfender Verbrennung finden chemische Reaktionen in der nicht-entzündeten Mischung weit vor der fortschreitenden Flamme

<sup>9)</sup> Vgl. hierzu v. Philippovich, „Der Verbrennungsvorgang im Explosionsmotor“, diese Ztschr. 49, 625 [1936].

statt. Es tritt dabei eine Selbstzündung dieses Teiles der Ladung ein, wodurch die Geschwindigkeit und der Drucksteigungsgrad über die Normalwerte hinaus erhöht werden. Es gibt Beweise dafür, daß Anti- und Proklopfmittel auf die chemischen Reaktionen vor der Flamme wirken. Wenn die Flamme das Ende des Verbrennungsraumes erreicht hat, ist die Temperatur des Teiles der Ladung, der zuerst brannte, ungefähr  $2300^{\circ}$ , um etwa  $260^{\circ}$  höher als die Temperatur des Teiles, der zuletzt brannte. Die Höchsttemperaturen sind bei klopfendem Gang höher als bei nichtklopfendem.

G. Simon, Versuchsanstalt Bellevue, Paris: „Motorprüfstandsversuche zur Bestimmung des Kraftstoffverbrauches von Verbrennungskraftmaschinen durch Veränderung des Mischungsverhältnisses, der Zündstellung und der Einlaßtemperaturen.“

In den letzten Jahren wurden an verschiedenen Stellen Versuche durchgeführt mit dem Ziele der Kraftstoffersparung durch Reglung der Zündstellung in Abhängigkeit der Motorbelastung. Um die Größe des Verbrauchs bei Änderung der Verhältnisse kennenzulernen, wurden Versuche ausgeführt mit verschiedenen Belastungen, bei konstanten Einlaßtemperaturen. Dabei wurde auch die Zündstellung und das Kraftstoff-Luft-Verhältnis geändert. Die Versuchsergebnisse haben zu folgenden Beobachtungen geführt: 1. Sie bestätigen die bedeutende Ersparnis, die durch die Verwendung gut dosierter Mischungen verwirklicht werden könnte. Eine noch bessere Wirtschaftlichkeit kann mit mageren Mischungen erreicht werden. 2. Die Veränderung der Zündstellung erzielt eine Besserung des spezifischen Verbrauchs, aber sie ist verhältnismäßig klein in der Gegend der fetten Mischungen, die fast ausschließlich heute gebraucht werden. 3. Die Wirkung der Frühzündung bei kleinen Belastungen wird um so größer, je ärmer das Kraftstoff-Luft-Gemisch ist. Die Ergebnisse sind noch recht unvollständig, da sie ja nur auf einem einzigen Motor und für eine Geschwindigkeit ausgeführt werden; sie haben jedoch die Richtigkeit der vor mehreren Jahren an anderen Motoren gemachten Beobachtungen bestätigt.

M. Puisais, Paris: „Der Einfluß der Kraftstoffe, des Mischungsverhältnisses und der Kompression auf die Zylinderwandtemperaturen.“

Die Versuche wurden an einem CFR-ASTM-Motor ausgeführt. Die Temperaturen wurden an verschiedenen Punkten mit einem empfindlichen Gerät gemessen, und zwar an der Kerzendichtung, in der Kerze selbst und am Bouncing-pin, entweder an der Dichtung oder an der Höhe des Verbrennungsraumes. Die Ergebnisse haben eine ungleiche Verteilung des Kraftstoffes in dem Kraftstoff-Luft-Gemisch an den verschiedenen Punkten des Zylinderkopfes gezeigt. Die Turbulenz hat einen vorwiegenden Einfluß auf die lokalen Temperaturerhöhungen in Abhängigkeit von der Kompression. Die Abhängigkeit zwischen Temperatur und Explosion verändert sich mit den Kraftstoffen und den Versuchsbedingungen. Besonders der Zusatz von Tetraäthylblei ist ohne fühlbaren Einfluß auf die Betriebstemperaturen bei dem gleichen Kompressionsverhältnis.

C. A. Bouman, Laboratorium der Royal Dutsch Shell, Delft: „Die Kolbenringverpichung in Verbrennungskraftmaschinen.“

Bei Otto-Motoren und Diesel-Motoren mit direkter Strahleinspritzung bildet die Kolbentemperatur den wichtigsten Faktor für die Kolbenringverpichung. Je höher die KolbenbodenTemperatur ist, um so größer und ausgesprochener ist die Neigung des Festsitzens der Kolbenringe. Die Explosion in Otto-Motoren vermehrt die Neigung des Kolbenringverpichens durch die Temperatursteigerung des Kolbenbodens. In Diesel-Motoren wird die Neigung des Verpichens durch die Rußabscheidung bei der Verbrennung erhöht. Die Eigenschaften des Schmieröls haben in den meisten Fällen, verglichen mit den Laufeigenschaften des Motors, einen untergeordneten Einfluß auf das Verpichen, doch kann es trotzdem vorkommen, daß das verwendete Schmieröl allein schuld am Kolbenringfestsetzen hat. Vortr. bediente sich, um Schmieröle vergleichend auf ihre Neigung des Kolbenringverpichens zu prüfen, kleiner Einzylinder-Diesel oder Otto-Motoren (4-Takt) unter Verwendung von Äthylenglykol als Kühlflüssigkeit (Siedepunkt  $190^{\circ}$ ).

L. Thaler, Paris: „Der Einfluß des Mischungsverhältnisses auf die Wärmebilanz des Verbrennungsmotors.“

Seit langem werden in der Versuchsanstalt Bellevue Forschungen durchgeführt, um die Wärmebilanz des Verbrennungsmotors zu studieren. Vortr. schildert eine Methode für die Berechnung der durch die Auspuffgase entfernten Energie; die Methode verwendet die Bestimmung von Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff und Kohlenmonoxyd in diesen Gasen.

J.-J. Broeze, Laboratorium der Royal Dutsch Shell, Delft: „Bemerkungen über die Prüfbestimmungen von Diesekraftstoffen.“

Es sollen nach Möglichkeit nur direkte Prüfbestimmungen gegeben werden, d. h. solche, die mit dem Betrieb des Motors in direktem Zusammenhang stehen (z. B. Zähflüssigkeit, Neigung zur Rückstandsbildung, Zündneigung). Indirekte Prüfbestimmungen, wobei bequem zu bestimmende physikalische oder chemische Eigenschaften an die Stelle der motorisch wichtigen Eigenschaften treten, können zu argen Fehlschlüssen führen. Negative Prüfbestimmungen, wonach gewisse Produkte ausgeschlossen werden, sind zu vermeiden und durch beschränkende Prüfbestimmungen zu ersetzen. Die Zähflüssigkeit wird öfters aus anderen Gründen begrenzt als um der Eigenschaft selbst willen, insbes. um die Flüchtigkeit zu begrenzen. Die Destillationskurve wird oft mißbraucht. Die Neigung zur Rückstandsbildung kann in Ermangelung eines Besseren durch die Conradsonsche Rückstandsprobe wieder gegeben werden. Die Zündneigung soll sich auf den Motorversuch gründen, wobei Eichstoffe gebraucht werden müssen. Zur Erleichterung in der Praxis kann man sich des „Diesel-Index“ bedienen, wobei in Zweifelsfällen der Motorversuch entscheiden soll. Die Zündneigung wird bei Weiterentwicklung der Motore an Bedeutung verlieren.

J.-J. Broeze, Laboratorium der Royal Dutsch Shell, Delft: „Wirtschaftlichkeit bei der Verwendung von schweren Kraftstoffen in Diesel-Motoren.“

Die größte Wirtschaftlichkeit wird im Diesel-Motor erreicht, wenn billige Schweröle gebraucht werden können, ohne daß sich Anschaffungspreis und Instandhaltungskosten erhöhen. Diese Überlegung führt zu der Schlussfolgerung, daß Einspritzmotore von 500—1000 U/min, die jetzt einen leichten Brennstoff benötigen, weiter entwickelt werden müssen zum Betrieb mit Schwerölen von hoher Zähflüssigkeit, schlechten Zündeigenschaften und insbes. hoher Neigung zur Rückstandsbildung. Die Zähflüssigkeit kann stark erhöht werden, wenn das Brennstoffzufuhrsystem dementsprechend durchgebildet wird. Die Zündneigung spielt eine untergeordnete Rolle; nur ist das Anspringen des Motors mit sehr schweren Ölen schwieriger, was durch Anheizen zu verbessern ist. Die Verkokungsneigung verursacht die meisten Schwierigkeiten, weil der Brennstoff sich teilweise auf den Wänden niederschlägt. Dem soll durch hohe Wandtemperaturen und innige Berührung mit Verbrennungsgasen abgeholfen werden. Dies führt zum Zweitaktmotor oder zum Viertaktmotor mit Wirbelkammer, wobei hitzebeständige Materialien zu verwenden sind. Düsenkühlung ist durchaus notwendig. Dem Zylinderlaufbüchsenverschleiß kann man durch geeignete Sonderbaustoffe wirksam begegnen.

G. Juge-Boirard, Paris: „Die Korrosion von Vergasermetallen durch Zweiergemische (französischen Ursprungs).“

Eine Trennung von Zweiergemischen in Schichten kann unter bestimmten Bedingungen eintreten. In der oberen Schicht befindet sich fast nur Benzin mit sehr wenig Alkohol und Wasser. Diese Schicht wirkt nicht korrodierend auf die Vergasermetalle. Die untere Schicht hingegen enthält neben dem Alkohol die Farbstoffe, fast das gesamte Wasser und nur sehr wenig Benzin. Die zurzeit verwendeten Vergasermetalle werden von dieser Schicht stark angegriffen. Die Korrosion beruht 1. auf dem im Alkohol enthaltenen Wasser (der Alkohol ist selten absolut wasserfrei). 2. Der Farbstoff ist nicht genügend rein. Er kann Natriumchlorid oder organische Säuren enthalten. 3. Auch ohne Trennung in Schichten greift der gefärbte Kraftstoff mehr oder weniger oberflächlich an.

J.-J. Broeze, H. Van Driel u. L. A. Peletier, Laboratorium Royal Dutsch Shell, Delft: „Stehende Gaswellen in Verbrennungsmotoren während der Explosion.“

Der Zylinderkopf eines Motors mit stehenden Ventilen ist mit neun Löchern versehen worden, durch welche der Gasdruck gemessen und die Leuchterscheinungen beobachtet worden sind. Durchschnittswandtemperaturen sind mittels Thermoelementen ermittelt worden. Bei klopfendem Gang wurde eine stehende Gaswelle beobachtet, von Druckschwingungen begleitet, die durch die schnellere Verbrennung des Endgases verursacht wird. Es sind Knotenpunkte und Bäuche der Gasschwingungen ermittelt worden, die den Bäuchen und Knotenpunkten der Druckschwingungen entsprechen. Zwei Knotenpunkte der Gasschwingungen sind in der Nähe der Endpunkte der Hauptachse des Verbrennungsräumes fest-

gestellt worden und ein Bauch dazwischen. Die Verteilung dieser Knotenpunkte und Bäuche erwies sich als praktisch an einen bestimmten Platz gebunden und unabhängig vom Platz der Zündkerze und von der Stelle, wo das „Endgas“ verbrennt (Detonationsstelle). Bemerkenswert ist, daß in diesem Motor die Druckamplitude in dem einen Knotenpunkt der Druckschwingung viel größer ist als in dem anderen. Dies läßt sich aus dem Umstand erklären, daß die hohe Geschwindigkeit des Gases durch die enge Durchgangsstelle die höchste Drucksteigerung ergibt. Im Laufe der Versuche sind zahlreiche Kolben an der Stelle dieser Höchstdrucke gerissen. Offenbar sind bei diesem Motor zu unterscheiden: 1. die Detonationsstelle, wo das „Endgas“ verbrennt; 2. die Stelle der Höchstdrucke und der stärksten Druckschwingungen und 3. die Stelle der stärksten Wärmeströmung nach der Wandung.

## GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN

**Wesen der „Pioniererfindung“.** Pioniererfindungen sind Erfindungen, die in technisches Neuland vorstoßen, der Technik neue Anwendungsbereiche erschließen. Von einem solchen Vorstoß in technisches Neuland kann keine Rede sein, wenn bei einer in den verschiedenartigsten Ausführungen allgemein bekannten technischen Vorrichtung, wie es die Heizrohren-Dampfkessel zurzeit der Anmeldung des Klagepatents waren, eine Hilfsvorrichtung, wie die Einrichtung zum Abblasen der Heizrohre, verbessert wird. Daß auch durch eine solche Verbesserung von verhältnismäßig untergeordneter Bedeutung eine neue technische Lehre gegeben werden muß, ist selbstverständlich, weil sonst ein Patent dafür nicht erteilt werden könnte. Die Bezeichnung einer Pioniererfindung kann für eine solche technische Verbesserung nur in Anspruch genommen werden, wenn der Sinn dieser Kennzeichnung völlig mißverstanden wird.

Entscheidung des Reichsgerichts vom 7. 4. 37, „Markenschutz u. Wettbewerb“ 1937, Seite 234. [GVE. 22.]

**Begrenzung des Schutzmanganges.** Eine Begrenzung des Schutzmanganges in bestimmter Richtung ist im Erteilungsverfahren nur zulässig, wenn der Stand der Technik der patenterteilenden Behörde hierzu einen objektiven Anlaß bietet; eine klare Abgrenzung der Merkmale des Erfindungsgedankens greift der Entscheidung des Gerichts in Patentsachen in keiner Weise vor.

Das RPA. hatte ein Patent für teilweise nichtig erklärt, ohne daß nach Ansicht des RG. im Hinblick auf den Stand der Technik eine Veranlassung hierzu gegeben war. In der betreffenden Entscheidung vom 24. 2. 37 führt das RG. u. a. aus:

„Soweit die Darlegungen der angefochtenen Entscheidung dahin zu verstehen sein sollten, daß die dem Verletzungsstreit vorbehaltene Abgrenzung des Schutzmanganges des Patens schon im Nichtigkeitsverfahren einschränkend vorzunehmen sei, kann der Senat ihr nicht folgen. Für solchen Zweck ist das Nichtigkeitsverfahren nicht gegeben, wie das RG. in ständiger Rechtsprechung immer wieder zum Ausdruck gebracht hat. Eine Änderung dieser Rechtsprechung ist auch durch das neue Patentgesetz nicht bedingt, da insoweit eine Gesetzesänderung nicht stattgefunden hat. Die bisherige Rechtsprechung steht auch nicht in Widerspruch zu dem in neuerer Zeit von der Rechtsprechung des RG. wiederholt betonten Grundsatz, daß das RPA. im Erteilungsverfahren befugt ist, auch den Schutzmangang in bestimmter Richtung zu begrenzen. Dann muß aber der Stand der Technik der patenterteilenden Behörde hierzu einen objektiven Anlaß bieten. Deshalb kann eine Betrachtungsweise nicht gebilligt werden, nach der eine Teilvernichtung, für die sonst ein ausreichender Anlaß nicht gegeben ist, ausgesprochen wird, um eine für unzutreffend gehaltene Abgrenzung des Schutzmanganges im Verletzungsstreit unmöglich zu machen.“

Entscheidung des Reichsgerichts vom 24. 2. 37, GRUR. 1937, Seite 679 u. ff. [GVE. 24.]

**Verhältnis von Zusatzpatent zum Hauptpatent.** Verhältnis eines Zusatzpatentes zum Hauptpatent, wenn das Zusatzpatent zu einer Zeit angemeldet wurde, als das Hauptpatent noch nicht veröffentlicht war: Das Zusatzpatent

braucht gegenüber dem Hauptpatent keine selbständige Erfindung zu enthalten und sich seinem Erfindungscharakter nach in nichts von den gewöhnlichen Unteransprüchen eines Patents zu unterscheiden. Die Prüfung des RPA. beschränkt sich also auf die Frage, ob das Zusatzpatent eine zweckmäßige, nicht ohne weiteres selbstverständliche Ausgestaltung des Hauptpatents zum Gegenstand hat. — Doch kann sich der Schutzmangang des Zusatzpatents auch weiter erstrecken, falls ein allgemeiner, für jeden Durchschnittsfachmann erkennbarer Erfindungsgedanke offenbart ist. In solchem Falle ist die Nachprüfung aller sachlichen Voraussetzungen (Neuheit, Erfindungshöhe) im Verletzungsprozeß erforderlich. (Entscheidung des Reichsgerichts v. 16. 6. 1937 [I 9/37/OLG. Köln], GRUR. 1937, S. 790ff.) [GVE. 35.]

**Berufung in Nichtigkeitssachen.** Der Patentinhaber kann gegen die eine Nichtigkeitssklage abweisende Entscheidung des Reichspatentamts nicht mit der Begründung Berufung einlegen, daß sein Patent in den Gründen der Entscheidung zu Unrecht einschränkend ausgelegt worden sei.

Daraus folgt aber, daß aus der Nichtdurchführung der Berufung den Patentinhabern ungünstige Folgerungen hinsichtlich des Schutzmanganges ebenso wenig gezogen werden können, wie dies bei einer Verwerfung der Berufung wegen Unzulässigkeit des Rechtsmittels der Fall wäre. Der Schutzmangang des Streitpatents ist im Verletzungsstreit ohne Bindung an die in der Entscheidung des Reichspatentamts ausgesprochene Auffassung lediglich nach dem der freien Würdigung des Verletzungsgerichts unterliegenden Stande der Technik zu bestimmen. Entscheidung des Reichsgerichts v. 27. 2. 1937 [I A 18/37], Bl. Patent-, Muster- u. Zeichenwes., 1937, S. 157/58.) [GVE. 37.]

**Verzichterklärung zu Protokoll der mündlichen Verhandlung.** Die Anmelder des Streitpatents haben gelegentlich einer mündlichen Verhandlung vor dem Beschwerdesenat einen ausdrücklichen Verzicht abgegeben. Diese mündlich abgegebene Verzichterklärung wurde zu Protokoll der mündlichen Verhandlung genommen, aber bei der Neufassung der Beschreibung nicht mit solcher Deutlichkeit zum Ausdruck gebracht, wie es wünschenswert gewesen wäre. Das Reichsgericht stellte sich auf den Standpunkt, daß eine vom Patentamt gebilligte Zurückziehung des Verzichts in der Einreichung der neuen mit dem Patentanspruch in gewissem Widerspruch stehenden Patentbeschreibung, die zur Patenterteilung geführt hat, nicht gesehen werden kann.

Reichsgerichtsentscheidung vom 24. 4. 1937, „Mitt. dtsch. Patentanwälte“ 1937, Seite 207 u. ff. [GVE. 23.]

**Erneuerung von Warenzeichen.** Die Erneuerung eines Warenzeichens ist abzulehnen, wenn dessen Eintragung infolge einer nach der Eintragung eingetretenen Änderung der inländischen Gesetzgebung gesetzwidrig geworden ist. Der Beschwerdesenat des Patentamts hat den Antrag auf Erneuerung des Zeichens 215069, das lediglich aus der Darstellung eines Hakenkreuzes bestand, unter folgendem höheren Gesichtspunkt abgelehnt:

Wenn auch das Zeichen nicht zu Unrecht eingetragen wurde, befindet es sich doch jetzt im Gegensatz zu einem