

Nur für den Dienstgebrauch

G 11

d

(888)

3996-30/301 et al
66

Deutsche Luftfahrtforschung

Forschungsbericht Nr. 1697

Die Wirkung der Peroxyde im Motor
und ihre Bestimmung

Widmaier

Verfaßt bei

Forschungsinstitut für Kraftfahrwesen und Fahrzeugmotoren
an der Technischen Hochschule Stuttgart

Zentrale für wissenschaftliches Berichtswesen
der Luftfahrtforschung des Generalluftzeugmeisters (ZWB)
Berlin-Adlershof

Zur Beachtung!

Dieser Bericht ist bestimmt für die Arbeiten im Dienstbereich des Empfängers. Der Bericht darf innerhalb dieses Dienstbereichs nur an Persönlichkeiten ausgehändigt werden, die aus dem Inhalt Anregungen für Ihre Arbeiten zu schöpfen vermögen.

Verwendung zu Veröffentlichungen (ganz oder teilweise) sowie Weiterleitung an Persönlichkeiten außerhalb des Dienstbereichs des Empfängers ist ausgeschlossen.

**Der Bericht ist unter Stahlblechverschluß
mit Patentschloß zu halten.**

Die Wirkung der Peroxyde im Motor und ihre Bestimmung.

Uebersicht:

Zur Prüfung der im Motor vor sich gehenden Reaktionen der Benzinkohlenwasserstoffe mit Luft bzw. Sauerstoff ist es notwendig, die entsprechenden Oxydationsprodukte, wie Peroxyde, Aldehyde, Ketone und Säuren, genau zu erfassen. Die primär entstehenden Peroxyde sind in manchen Kraftstoffen schon vorhanden oder bilden sich während der Lagerung. Diese Peroxyde vermindern die Klopfestigkeit und verursachen zudem im Motor vielfach eine starke Harzbildung.

Es hat sich als dringend herausgestellt, daß der in den Peroxyden verschiedener Zusammensetzung enthaltene Aktiv-Sauerstoff quantitativ bestimmt wird. Bei den Versuchen, über die nachstehend berichtet wird, wurde in Anlehnung an die Arbeit von Koch und Pohl¹⁾ der Peroxydgehalt zunächst nach dem Rhodanidverfahren von Joule und Wilson²⁾ bestimmt. Da die Ergebnisse nicht voll befriedigten, wurden im Anschluß daran einige Verbesserungsvorschläge gemacht und ihre Zweckmäßigkeit durch Versuche nachgewiesen.

Forschungsinstitut für Kraftfahrwesen und Fahrzeugmotoren
an der Technischen Hochschule Stuttgart.

Institutsleiter:

W. Kamm

W. Kamm.

Gliederung:

- I. Chemische Zusammensetzung der Peroxyde.
- II. Die Wirkung der Peroxyde im Motor.
 - 1. Einfluß auf das Klopfverhalten oder die Zündwilligkeit.
 - 2. Einfluß auf Harzbildung und Korrosion.
 - 3. Versuche über den Zusammenhang zwischen chemischem Aufbau der Peroxyde und Klopfverhalten.
- III. Verfahren zur Bestimmung der Peroxyde.
 - 1. Zinnchlorürverfahren
 - 2. Rhodanidverfahren
- IV. Erfahrungen bei der Anwendung des Rhodanidverfahrens.
 - 1. Ferrorhodanid als Reduktionsmittel in Azeten-Wasser-Lösung (Reduktionslösung I).
 - 2. Ferrorhodanid als Reduktionsmittel in Alkohol-Wasser-Lösung (Reduktionslösung II).
- V. Vergleich der Reduktionslösungen I und II und Löslichkeit der Peroxyde.
- VI. Zusammenfassung.
- VII. Schrifttum.

Der Bericht umfasst:

30 Seiten mit
10 Abbildungen und
4 Zahlentafeln

Abteilungsleiter:

P. Riekert

P. Riekert.

Bearbeiter:

O. Widmaier

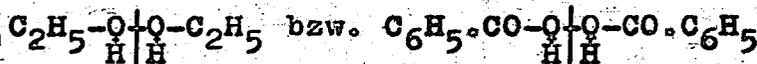
O. Widmaier.

Stuttgart, 16.12.42

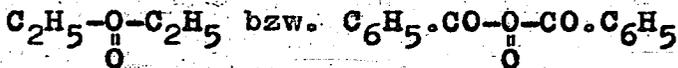
I. Chemische Zusammensetzung der Peroxyde.

Die Peroxyde sind chemische Verbindungen, die aktiven Sauerstoff im Molekül enthalten. Als einfachstes Beispiel sei das Wasserstoffperoxyd H_2O_2 genannt. Das Wasserstoffperoxyd kann als das erste Reduktionsprodukt des Sauerstoffmoleküls aufgefasst werden. Dieses Sauerstoffmolekül enthält zwei Sauerstoffatome mittels zweier Bindungseinheiten entsprechend der Formel $O = O$ fest aneinander gebunden. Unter dem Einfluß reduzierender Stoffe werden sie zunächst nicht voneinander getrennt, sondern vereinigen sich mit diesen Stoffen unter teilweiser Betätigung der bindenden Kräfte des Sauerstoffs zu Peroxyden $R-\overset{O}{\underset{O}{\diagdown}}\diagup$, wo R einen oxydierbaren anorganischen oder organischen Stoff bedeutet, bzw. zu Hydroperoxyden $H-O-O-H$.

Diese zweiwertige Form des Sauerstoffs bei Peroxyden ist gegenüber der angenommenen Formel $O=\overset{H}{\underset{H}{\diagdown}}\diagup$, wo der Sauerstoff vierwertig auftritt, dadurch bewiesen worden, daß beispielsweise das Aethylperoxyd $C_2H_5-O_2-C_2H_5$ und das Benzoylperoxyd $C_6H_5 \cdot CO \cdot O_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bei der Reduktion durch naszierenden Wasserstoff glatt in Alkohol C_2H_5OH bzw. in Benzoesäure C_6H_5COOH gespalten werden, was nur mit den entsprechenden Formeln



in Einklang zu bringen ist, nicht aber mit der Annahme des vierwertigen Sauerstoffs, nach welcher



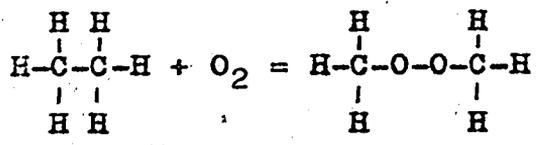
den Aether $C_2H_5-O-C_2H_5$ bzw. das Benzoesäureanhydrid $C_6H_5 \cdot CO-O-CO \cdot C_6H_5$ geben mussten.

II. Die Wirkung der Peroxyde im Motor.

1. Einfluß auf das Klopfverhalten oder die Zündwilligkeit.

Die im Kraftstoff bereits vorhandenen oder im Motor sich bildenden Peroxyde sind nun für den Ablauf der motorischen Verbrennung von Wichtigkeit. Einige Forscher, wie z.B. Callendar³⁾, Bennet und Mardless⁴⁾ und Berl⁵⁾ nehmen an, daß sich die Peroxyde im VerdichtungsHub an der Oberfläche feiner Kraftstofftröpfchen bilden. Der Energiereichtum der Peroxyde bringt bei der Entzündung die ganze umgebende Gemischmenge zur plötzlichen Entflammung und verursacht dadurch das Klopfen.

Diese Peroxydtheorie geht davon aus, daß ein Sauerstoff-Molekül indirekt mit einem Kohlenwasserstoff-Molekül vereinigt werden kann, z.B.



Je nach dem chemischen Aufbau der Kohlenwasserstoffe ist die Angriffsmöglichkeit des Sauerstoffes verschieden. Die Bildung von Peroxyden im Zylinder konnte bei bestimmten Bedingungen des Drucks und der Temperatur während des Verdichtungshubes nachgewiesen werden. Durch Zusatz von Klopfgegenmitteln zum Kraftstoff wurde die Bildung der Peroxyde verhindert.

Umgekehrt kann durch Zusatz eines Peroxydes ein klopfester Kraftstoff zum Klopfen gebracht werden. So hat H.Schildwächter⁶⁾ die Abhängigkeit der Oktanzahl von dem im jeweiligen Peroxyd enthaltenen Aktiv-Sauerstoff eines Benzins dargestellt. Bei 1048 mg O₂/ℓ nahm z.B. die Klopfestigkeit eines Kraftstoffs um 19 Einheiten der Oktanzahl ab. Daraus kann jedoch - wie die späteren Versuche zeigen werden - nicht allgemein geschlossen werden, daß 1 mg Aktiv-Sauerstoff je Liter eine bestimmte Oktanzahlabnahme hervorruft.

Entsprechend der klopfördernden Eigenschaft der Peroxyde bei Otto Kraftstoffen erfahren die Dieselmotoren durch Peroxyde vielfach eine Erhöhung der Zündwilligkeit.

A.W.Schmidt⁷⁾ hat folgende Reihenfolge für die Wirksamkeit der Peroxyde bei Dieselmotoren angegeben:

- Dimethylperoxyd
- Diäthylperoxyd
- Diazetondiperoxyd
- Monooxydiäthylperoxyd
- Azetylbenzoylperoxyd
- Tetralinperoxyd.

2. Einfluß auf Harzbildung und Korrosion.

Die Peroxyde haben aber nicht nur für den reinen Verbrennungsvorgang Bedeutung, sie haben außerdem die unangenehme Eigenschaft, daß sie vielfach je nach ihrer Zusammensetzung zur Harzbildung und Korrosion Anlaß geben⁶⁾.

894

Zum Studium der Selbstoxydation und Harzbildung von Kraftstoffen hat Hock⁸⁾ zunächst mit Tetralin und Zyklöhexan Untersuchungen durchgeführt. Hierbei wurden ungefähr 20% primäre Oxydationsprodukte, die teilweise als Peroxyde vorlagen, gewonnen. Kettenförmige Olefine ließen sich im allgemeinen schwerer oxydieren; besonders stabil verhalten sich die Monoolefine, wie sie z.B. im Synthesebenzin vorkommen.

Die Stellung der Doppelbindung ist für die Stabilität ausschlaggebend. Während die konjugierte Doppelbindung eine außerordentlich große Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff aufweist, verhalten sich zwei weit von einander entfernte Doppelbindungen wie Monoolefine. Zyklische Diolefine mit konjugierten Doppelbindungen sind weniger beständig als die aliphatischen Diolefine.

Neben der Verharzung von Kraftstoffen ist auch deren korrodierende Wirkung wahrscheinlich auf Umwandlungsprodukte der primär gebildeten Peroxyde zurückzuführen.

3. Versuche über den Zusammenhang zwischen chemischem Aufbau der Peroxyde und Klopfverhalten.

a) Kettenförmige Peroxyde.

Die meisten organischen reinen Peroxyde lösen sich in Benzin sehr schlecht, weshalb ein geeignetes Lösungsmittel jeweils notwendig ist. So wurde z.B. für Dioxyäthylperoxyd eine 20%ige Lösung in Alkohol hergestellt und dem Leuna-Benzin in Mengen von 1 bis 10 Vol% zugegeben.

Indem zuerst der Einfluß des Lösungsmittels - in diesem Falle von Alkohol - auf die Klopfestigkeit von Leuna-Benzin untersucht wurde, konnte aus den Klopfwerten der Alkohol - Dioxyäthylperoxyd-Leunabenzin-Gemische die Wirkung von Dioxyäthylperoxyd gegenüber Leunabenzin-Alkohol festgestellt werden. Bei einem Zusatz von 2 Gew.% Dioxyäthylperoxyd, was einem Peroxydgehalt von 5241 mg O_2/l entspricht, sinkt die Klopfestigkeit um 8,3 Einheiten der Oktanzahl (Bild 1).

Aus Bild 2 geht der Einfluß von Azetonperoxyd auf die Klopfestigkeit von Leunabenzin hervor. Als Lösungsmittel wurde hier Benzol verwendet. Bei einem Zusatz von 0,69 Gew.% Azetonperoxyd tritt gegenüber der 30 Vol.% Benzol enthaltenden Leunabenzin-Mischung eine Oktanzahlerniedrigung um 9,4 Einheiten ein. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff bei dieser Probe ist 2982 mg O_2/l .

Gegenüber Dioxyäthylperoxyd ist also die klopfördernde Wirkung des Azetonperoxyds - an dem Aktiv-Sauerstoff-Gehalt gemessen - wesentlich größer.

b) Ringförmige Peroxyde.

Bei den ringförmigen Peroxyden bereitet die Lösung im Kraftstoff noch mehr Schwierigkeiten. So konnten z.B. höchstens 18,2 g Benzoylperoxyd in 100 cm³ Benzol gelöst werden. Ein Zusatz von 1,82 Gew.% Benzoylperoxyd zu einer Leunabenzin-Benzolmischung mit 10 Vol% Benzol entspricht einer Klopfestigkeitserniedrigung um 5,3 Oktanzahl-Einheiten (Bild 3). Eine noch größere Erniedrigung wird indessen schon bei einem Zusatz von 0,182 Gew.% erreicht; die Oktanzahl sinkt dabei etwa um 6,5 Einheiten. Bei Benzoylperoxyd genügt also schon ein geringer Zusatz, um die größte Senkung der Oktanzahl hervorzurufen.

Noch schlechter in der Löslichkeit verhält sich Dibenzaldiperoxyd (Bild 4). Aus diesem Grunde konnten nur 0,04 Gew.% - 367 mg O₂/l^l enthaltend - einem 10 Vol.% Azeton enthaltenden Leunabenzingemisch zugegeben werden. Hierbei tritt nur ein geringer Oktanzahlabfall ein und zwar etwa in der gleichen Höhe, wie er bereits bei einem Zusatz von 0,014 Gew.% Dibenzaldiperoxyd erhalten wird. Das Dibenzaldiperoxyd verhält sich damit grundsätzlich ähnlich wie das Benzoylperoxyd; nur ist die durch sehr geringen Zusatz verursachte klopfördernde Wirkung bei Benzoylperoxyd größer.

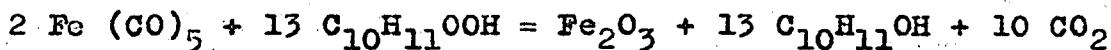
Schließlich wurde noch der Einfluß von Tetralinperoxyd auf Leunabenzin untersucht. Bei einem Zusatz von 2 Gew.% - 3900 mg O₂/l^l enthaltend - fällt die Oktanzahl um 9 Einheiten ab (Bild 5). Bei sehr geringem Peroxydzusatz ist auch hier die Wirkung bereits erheblich; sie vergrößert sich - absolut gemessen - mit wachsendem Tetralinperoxydzusatz.

Die Ergebnisse mit den vier organischen Peroxyden lassen erkennen, daß die Klopfestigkeitsabnahme nicht nur durch den im Peroxyd enthaltenen Aktiv-Sauerstoff bedingt ist, sondern daß der Molekülaufbau dabei ebenfalls von großer Bedeutung ist.

III. Verfahren zur Bestimmung der Peroxyde.

Zum Nachweis der Peroxyde bzw. des aktiven Sauerstoffes in Kohlenwasserstoffen gibt es einige Reaktionen, die aber häufig nur zu qualitativen Zwecken Anwendung finden. Beispielsweise ist die Oxydation von Jodwasserstoff in Eisessig zu er-

wähnen, wobei das frei gewordene Jod mit Natriumthiosulfat titriert wird. Da bekanntlich das entstehende Jod zu Nebenreaktionen führt, erhält man dabei zu niedere Werte, was durch Versuche von Windaus und Brunken⁹⁾ sowie Hock und Susemihl¹⁰⁾ bestätigt wurde. Hock und Schrader¹¹⁾ prüften die Zersetzung von Eisenpentakarbonyl durch Tetralinperoxyd, die nach folgender Reaktion verläuft:

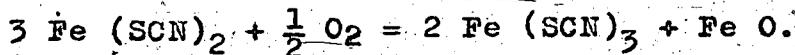


Hier tritt vor allem die Schwierigkeit auf, daß das entstehende Eisenoxyd kolloidal gelöst ist und dadurch nicht filtriert werden kann.

Weiter gibt Y.R.Naves¹²⁾ ein Verfahren zur Bestimmung der Peroxyde in ätherischen Ölen an. Die Peroxyde werden hiernach mit Zinnchlorür reduziert und die entstehenden Kohlenwasserstoffe mit Petroläther ausgeschüttelt. Das überschüssige Zinnchlorür wird mit 1/100 n - Jodlösung in Wasserstoffatmosphäre zurücktitriert. Auch dieses Verfahren scheint nach Hock und Schrader¹¹⁾ nicht restlos zu befriedigen, da das Ausschütteln umständlich ist.

Für die Entwicklung eines weiteren Peroxyd-Bestimmungsverfahrens wurde das Zinnchlorür als Reduktionsmittel beibehalten und nur die Titration des überschüssigen Zinnchlorürs abgeändert. Dieses von Hock und Schrader¹¹⁾ ausgearbeitete Zinnchlorürverfahren hat sich bereits bewährt, dasselbe gilt für das Rhodanidverfahren von Joule und Wilson²⁾.

Das Rhodanidverfahren beruht auf der Oxydation von Ferrorhodanid nach der Gleichung:



Das gebildete Ferrorhodanid wird mit Titantrichlorid titriert. Die beiden letztgenannten Verfahren seien etwas ausführlicher besprochen.

1. Zinnchlorürverfahren.

Das Zinnchlorürverfahren eignet sich besonders zur Bestimmung der reinen Peroxyde. Die Peroxydwerte von Kraftstoffen werden gegenüber dem Rhodanidverfahren wesentlich niedriger gefunden.

Nach den Angaben von Hock und Schrader ist bei dem Zinnchlorürverfahren wesentlich, die Titration des überschüssigen Zinnchlorürs quantitativ durchführen zu können. Zur Oxydation wurde dabei nicht Jod, sondern Eisenchlorid verwendet¹³⁾. Als Indikator brachte Indigokarmin die besten Erfolge, da hierbei ein guter Farbumschlag von "gelb" nach "blau" auftrat.

Zum Zinnchlorürverfahren werden folgende Lösungen benötigt:

- a) etwa $\frac{1}{5}$ n-Zinnchlorürlösung, die wegen des Einflusses des Luftsauerstoffs in Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt werden muß;
- b) $\frac{1}{10}$ n-Eisenchloridlösung, die aus Eisenoxyd und Salzsäure als Urtiler hergestellt wird;
- c) $\frac{1}{2}$ %-Indigokarminlösung;
- d) Salzsäure ($d = 1,13$).

Nach der Einstellung der Zinnchlorürlösung wird die Bestimmung der Peroxyde folgendermaßen vorgenommen:

In einen Erlenmeyer-Kolben, aus dem die Luft mit Kohlensäure verdrängt worden ist, werden etwa 10 cm^3 Zinnchlorürlösung gegeben und dazu 10 bis 20 cm^3 des zu untersuchenden Kraftstoffes. Dann wird unter Einleiten von Kohlensäure - bei niedersiedenden Kraftstoffen unter Aufsetzen eines Kühlrohrs - und Umschütteln 5 min. im Wasserbad von 95° C erwärmt; hierauf wird durch 2 min. langes Einstellen in kaltes Wasser auf Zimmertemperatur gekühlt, 20 cm^3 Salzsäure und 10 Tropfen Indikatorlösung hinzugegeben und unter fortgesetztem Einleiten von CO_2 das überschüssige Zinnchlorür zurücktitriert. Der Indikator schlägt dabei meist nach "dunkelgrün" um.

Ist die Reduktion des Peroxydes nicht vollständig gewesen, so wird der Indikator zerstört, und man erhält keinen Umschlag. Mit dem Zinnchlorürverfahren wurde bei reinen Peroxyden der aktive Sauerstoff bis zu 97 % ermittelt.

2. Rhodanidverfahren.

Zur Anwendung des Rhodanidverfahrens sind folgende Lösungen notwendig:

a) Reduktionslösung:

Zu 500 cm^3 Azeton und 500 cm^3 Wasser werden 5 g Ferrosulfat, 5 g Ammonrhodanid und 5 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure gegeben und 5 min. kräftig geschüttelt;

b) $\frac{1}{100}$ n - Titantrichloridlösung:

10 bis 11 g einer 15%igen eisenfreien Titanochloridlösung werden in 1 l Wasser gegeben und mit $\frac{1}{100}$ n - Eisenchloridlösung eingestellt;

c) 1/100 n - Eisenchloridlösung:

798,4 mg analysenreines Eisenoxyd werden in 5 cm³ Salzsäure (d = 1,13) gelöst, die Lösung in einen Meßkolben gegossen, der 70 cm³ derselben Säure enthält, und mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt.

Bei der Peroxydbestimmung wird folgendermaßen vorgegangen:

10 cm³ des zu untersuchenden Kraftstoffes werden mit 50 cm³ Reduktionslösung 5 min lang kräftig geschüttelt. Das entstehende Ferrisalz wird mit 1/100 n - Titantrichloridlösung titriert. Die verbrauchte Menge in cm³ der 1/100 n - Titantrichloridlösung gibt nach einer Berichtigung unmittelbar die Peroxydzahl an, nämlich mg - Äquivalente aktiven Sauerstoffs je Liter Kraftstoff. Die Berichtigung ist deshalb notwendig, weil bei höherer Konzentration an Peroxyden stets zu geringe Mengen gefunden werden; es wird angenommen, daß bei einer Peroxydzahl von 3,0 gefundener Wert und wirklicher Gehalt übereinstimmen. Peroxydreichere Proben müssen entweder mit einem peroxydfreien Benzin verdünnt werden oder der tatsächliche Peroxydgehalt wird aus einer Berichtigungskurve entnommen. Aber auch bei Verwendung dieser Berichtigungskurve sollen nur Benzinproben mit einer Peroxydzahl unter 10 zur Bestimmung benutzt werden.

IV. Erfahrungen bei der Anwendung des Rhodanidverfahrens.

Zunächst wurde das Rhodanidverfahren genau nach Koch und Pohl¹⁾ angewandt. Außer der verhältnismäßig großen Unbeständigkeit der Ferrorhodanid - Azeton - Wasserlösung (Reduktionslösung I) und der Titantrichloridlösung konnte bei der Peroxydbestimmung kein besonderer Nachteil festgestellt werden. Zum Schutze vor Luftsauerstoff wurde die Reduktionslösung in Stickstoffatmosphäre in einer braunen Flasche aufbewahrt. Trotz dieser Maßnahme änderte sich der Faktor dieser Lösung innerhalb eines Tages schon ganz beträchtlich.

Ähnlich war es bei der Titantrichloridlösung, die zwar anfänglich sich ziemlich beständig verhielt, aber dann nach leichter Trübung sehr schnell unbrauchbar wurde. Einige Versuche über die Haltbarkeit von Titantrichlorid in Gegenwart von Stickstoff, Kohlendioxyd und Sauerstoff brachten nicht viel. Im allgemeinen waren die Peroxydwerte anfänglich - d.h. am ersten Tage - bei sämtlichen drei Gasen vergleichbar. Nach dieser Zeit hat sich jedoch noch am besten die Titantrichloridlösung in Stickstoff

899

gehalten. Zur laufenden Absorption des Luftsauerstoffes wurden deshalb zwei mit Pyrogallol gefüllte Gaswaschflaschen vor die sogenannte Derona-Bürette (Bild 6) geschaltet und die Titan-trichloridlösung in der Bürette mit einer Stickstoffschichte bedeckt.

1. Ferrorhodenid als Reduktionsmittel in Azeton-Wasserlösung (Reduktionslösung I).

Die Peroxydbestimmung nach dem Rhodanidverfahren wurde zuerst an willkürlich gewählten Kraftstoffen durchgeführt und in Übereinstimmung mit Koch und Pohl¹⁾ eine gute Wiederholbarkeit der Werte gefunden (Zahlentafel 1).

Wie aus Zahlentafel 1 hervorgeht, wurde die Oxydation von Ferrorhodenid durch Peroxyde sowohl beim Schütteln, als auch beim Kochen am Rückflußkühler durchgeführt. Diese Änderung mußte, wie später zu sehen ist, zur quantitativen Bestimmung der reinen organischen Peroxyde vorgenommen werden. Für die in Zahlentafel 1 zusammengestellten Kraftstoffe treten in den Ergebnissen der beiden Behandlungsarten keine großen Unterschiede auf.

Das Rhodanidverfahren wurde nun an reinen Peroxyden nochmals überprüft. Hierbei machten besonders die ringförmigen Peroxyde große Schwierigkeiten. Nach Koch und Pohl¹⁾ können diese durch starke Verdünnung oder durch Verwendung von Berichtigungskurven zu einem erheblichen Teil behoben werden. Eingehende Versuche über Tetralinperoxyd, das auch von Koch und Pohl schon untersucht wurde, zeigten, daß etwa 90 % des aktiven Sauerstoffes bei entsprechender Verdünnung erfaßt werden können. Bei Benzoylperoxyd konnten dagegen nur etwa 40 % des tatsächlich vorhandenen aktiven Sauerstoffes zurückerhalten werden (Zahlentafel 2).

An Hand der für Tetralinperoxyd aufgestellten Berichtigungskurven (Bild 7) mit verschiedenen organischen Verdünnungsmitteln kann gezeigt werden, daß je nach Lösung bzw. Verdünnungsmittel unterschiedliche Peroxydwerte erhalten werden. Weiter geht aus den Kurven hervor, daß auch gefundene Peroxydzahlen unter 3 mit der jeweils berechneten Peroxydzahl im allgemeinen nicht übereinstimmen. Für jede Untersuchung müßte also eine

Berichtigungskurve aufgestellt werden. Erst bei Peroxydzahlen um 1 stimmten der gefundene und berechnete Wert bei dem größten Teil der untersuchten Verdünnungsmittel annähernd miteinander überein. Die für RCH-Oel aufgestellten Berichtigungskurven (Bild 8) verlaufen gegenüber den Tetralinperoxydkurven wesentlich flacher und zeigen für kein Verdünnungsmittel vergleichbare Werte.

2. Ferrorhodanid als Reduktionsmittel in Alkohol-Wasserlösung (Reduktionslösung II).

Da das Rhodanidverfahren bei Anwendung der Azeton-Wasserlösung für die Untersuchung reiner Peroxyde - wie schon gezeigt - nicht voll befriedigte, wurde versucht, mit einer anderen Reduktionslösung zum Ziele zu kommen. Das Ferrorhodanid wurde nicht mehr in Azeton, sondern in Alkohol gelöst. Hierbei fiel von vornherein auf, daß die Ferrorhodanid-Alkohol-Wasserlösung (Reduktionslösung II) gegenüber der Ferrorhodanid-Azeton-Wasserlösung eine wesentlich größere Beständigkeit aufwies, d.h. der Blindwert dieser Lösung im Laufe der Zeit sich um wenig änderte. Die Reduktionslösung II lieferte, wie aus Zahlentafel 3 hervorgeht, recht gute Peroxydwerte, sofern Alkohol nicht nur zur Lösung von Ferrorhodanid, sondern auch als Verdünnungsmittel verwendet wurde. Gegenüber der Reduktionslösung I sind die Werte durchweg etwas höher, was sich besonders bei reinen Peroxyden günstig auswirkt. Selbst bei Kraftstoffen mit außerordentlich hohem Peroxydgehalt - wie z.B. Probe J und K - lassen sich die Peroxydmeßwerte ausreichend genau wiederholen.

Mit der Verdünnung nehmen die Peroxydwerte wieder zu und erreichen bei der Peroxydzahl von etwa 1 den Höchstwert, der dann mit dem berechneten Wert ungefähr übereinstimmt. Aus Zahlentafel 3 ist auch zu ersehen, daß die Titration in Stickstoff-, Wasserstoff- und Kohlensäure-Atmosphäre nur geringe Unterschiede ergibt. Diese geht auch aus Bild 9 und 10 hervor, die die Berichtigungskurven für Tetralinperoxyd und RCH-Oel bei Verwendung der Reduktionslösung II zeigen.

Für das Benzoylperoxyd konnten auch mit der Reduktionslösung II keine brauchbaren Peroxydwerte gefunden werden, da der Aktiv-Sauerstoff in sehr stabiler Form im Molekül gebunden ist. Es mußte deshalb dazu übergegangen werden, das in Alkohol gelöste Benzoylperoxyd mit der Reduktionslösung am Rückflußkühler zu kochen.

Diese Maßnahme führte - wie im Zusammenhang mit der Untersuchung weiterer reiner Peroxyde später gezeigt wird - zu wesentlich besseren Ergebnissen. Auch gewöhnliche Kraftstoffe können, wie aus Zahlentafel 1 schon hervorgeht, auf diese Weise untersucht werden. Bei Benzoylperoxyd fällt im übrigen auf, daß die unverdünnte Lösung schon die höchsten bzw. gleiche Peroxydwerte ergibt wie verdünnte Lösungen.

Nach umfangreichen Versuchen wurde folgende Vorschrift zur Peroxydbestimmung ausgearbeitet:

10 cm³ des zu untersuchenden Kraftstoffes werden mit 50 cm³ einer Alkohol-Wasserlösung (1:1), die 5 g Ferrosulfat, 5 g Ammoniumrhodanid und 5 cm³ konzentrierte Schwefelsäure in 1 l enthält, 1 min lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbad gekocht. Die verbrauchte Menge in cm³ der 1/100 n - Titantrichloridlösung gibt die Peroxydzahl an, nämlich mg-Äquivalente Aktiv-Sauerstoff in 1 l Benzin.

Außerdem wird vorgeschlagen, die Berichtigungskurven in Wegfall zu bringen, da - wie aus Bild 9 und 10 hervorgeht - mit der Reduktionslösung II ebenfalls keine Übereinstimmung der gefundenen Peroxydzahl, auch wenn diese unter 3 liegt, mit der tatsächlichen Peroxydzahl erhalten wird. Für jede Peroxydbestimmung ist deshalb zur Einschränkung der Fehlergrenzen die Verdünnung zu wählen, die eine Peroxydzahl von 1 bis 1,5 für den zu untersuchenden Kraftstoff ergibt.

Nach dieser Arbeitsweise wurde eine Reihe von organischen Peroxyden, die - soweit nicht schon vorhanden - im Institut hauptsächlich nach Vorschriften von Rieche 14) hergestellt wurden, hinsichtlich ihres Gehalts an aktivem Sauerstoff (Peroxydzahl) untersucht.

Es sind dies folgende Peroxyde:

- a) Tetralinperoxyd $C_{10}H_{11} O O H$
- b) Benzoylperoxyd $C_6H_5CO-O_2-COC_6H_5$
- d) Dioxyäthylperoxyd $H_3C - \overset{\overset{OH}{|}}{C} - O_2 - \overset{\overset{OH}{|}}{C} - CH_3$
 $|$ $|$
 H H
- e) Azetonperoxyd⁺⁾ $H_3C - C - O_2 - C - CH_3$
 $|$ $|$
 H_3C CH_3
- f) Dibenzaldiperoxyd $C_6H_5 - \overset{\overset{H}{|}}{C} - O_2 - \overset{\overset{H}{|}}{C} - C_6H_5$
 $|$ $|$
 O_2 O_2

Diese Peroxyde wurden mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt und dabei die in Zahlentafel 4 zusammengestellten Werte für den Aktiv-Sauerstoff erhalten. Bei Anwendung von Alkohol als Verdünnungsmittel sind die höchsten Peroxydwerte gefunden worden. Obwohl vielfach nicht chemisch reinste Peroxyde vorlagen, sind die Ergebnisse zufriedenstellend, allerdings nur bei Verwendung von Alkohol als Verdünnungsmittel. Die Mehrzahl der anderen Verdünnungsmittel führten zu falschen Peroxydwerten.

Ganz allgemein kann gesagt werden, daß die Peroxybestimmung nach dem Rhodanidverfahren in erster Linie von der richtigen Anwendung des Verdünnungsmittels abhängig ist.

V. Vergleich der Reduktionslösungen I und II und Löslichkeit der Peroxyde.

Die beiden Reduktionslösungen I und II unterscheiden sich - wie schon ausgeführt - nur dadurch, daß in einem Falle das Ferrorhodanid in Azeton-Wasser und im andern in Alkohol-Wasser gelöst wird. Darin liegt schon begründet, in welchem Maße die Löslichkeit der Peroxyde für deren quantitative Bestimmung von Bedeutung ist. Während die reinen organischen Peroxyde in den im Kraftstoff enthaltenen Kohlenwasserstoffe praktisch unlöslich sind, zeigt Aethylalkohol im allgemeinen ein gutes Lösungsvermögen. Dieses Lösungsvermögen wird noch

+) In diesem Zusammenhange sei darauf hingewiesen, daß Azetonperoxyd in Kristallform sehr explosiv ist. Die Zerstörung eines Kristalls kann eine gewaltige Explosion auslösen.

dadurch gesteigert, daß die Oxydation von Ferrorhodanid zu Ferrorhodanid durch die zu untersuchenden Peroxyde bei Wasserbadtemperatur (95°C) abläuft. Je schlechter die Peroxyde im Verdünnungsmittel löslich sind, desto geringer ist die Reaktionsfähigkeit.

Die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Löslichkeit der Peroxyde zwingt dazu, nicht mit Berichtigungskurven zu arbeiten, sondern die Peroxydbestimmung möglichst in starker Verdünnung durchzuführen.

VI. Zusammenfassung.

Die Peroxyde können bei Ottokraftstoffen vielfach die Klopfestigkeit herabsetzen und Harzbildung herbeiführen. Bei Dieselmotoren können die Peroxyde eine Steigerung der Zündwilligkeit hervorrufen.

Einige praktische Versuche zeigten, daß vor allem die aliphatischen Peroxyde die Klopfestigkeit der Ottokraftstoffe beträchtlich herabsetzen. Die Klopfestigkeitsabnahme ist jedoch nicht nur durch die Menge des im Peroxyd enthaltenen Aktiv-Sauerstoffs, sondern vor allen Dingen durch den Molekulaufbau bedingt.

Zur Überprüfung der Peroxydbildung ist es notwendig, die Peroxyde quantitativ untersuchen zu können.

Nach einer kritischen Sichtung der zur Peroxydbestimmung vorgeschlagenen Verfahren wurde das Rhodanidverfahren von Joule und Wilson²⁾ erprobt, das als Reduktionsmittel Ferrorhodanid und zur Titration n/100-Titantrichloridlösung verwendet. Auf Grund der damit gewonnenen Erfahrungen werden folgende Verbesserungsvorschläge gemacht:

1. An Stelle der azetonhaltigen Ferrorhodanidlösung ist eine alkoholische Lösung zu verwenden, die besser haltbar ist und bei reinen Peroxyden besseres Lösungsvermögen zeigt.
2. Das 5 min lange Schütteln des zu untersuchenden Kraftstoffes mit der Ferrorhodanidlösung, das die Oxydation zu Ferrorhodanid bewirkt, ist durch 1 min langes Kochen am Rückflußkühler bei 95°C zu ersetzen, da auf diese Weise auch ringförmige Peroxyde untersucht werden können.

904

VII. Schrifttum:

- 1) H.Koch und H.Pohl, Zur Bestimmung des Peroxydgehalts von Kraftstoffen, Brennstoffchemie Bd.19 (1938) S. 201
- 2) Joule und Wilson, Ind. Engng. Chem. Bd.35 (1931) S.1254
- 3) H.L.Callendar, Engineering Bd. 121 (1926) S.457 und Bd. 123 (1927) S. 147
- 4) A.J. Bennet und W.J.Mardless, J. chem. Soc. London (1927) S.3155
- 5) E. Berl, Z. physik. Chem. Bd. 148 (1930) S. 261
- 6) H. Schildwächter, Brennstoffchemie Bd. 19 (1937) S.117
- 7) A.W.Schmidt 14. techn.Tagung des mitteldeutschen Braunkohlenbergbaus am 17./18.4.1936 Wilhelm Knapp, Halle/Saale 1936, S.535
- 8) H.Hock, Techn.Mittl. Gemeinschaftsorgan der Technik Bd. 39 (1939) S. 278
- 9) Windaus und Brunken, Liebigs Ann. Chem. Bd.460 (1928) S.225
- 10) Hock und Susemihl, Ber.Dtsch Chem. Ges. Bd. 66 (1933) S.61
- 11) H.Hock und O.Schrader, Brennstoffchemie Bd. 18 (1937) S.6
- 12) Y.R.Naves, Parfumes de France Bd. 10 (1932) S. 225

13) W. Schlüttig,

Z. anal. Chem. Bd. 70 (1927)
S. 55

14) A. Rieche,

Alkylperoxyde und Ozonide, Th. Steinkopf, Dresden und Leipzig 1931.

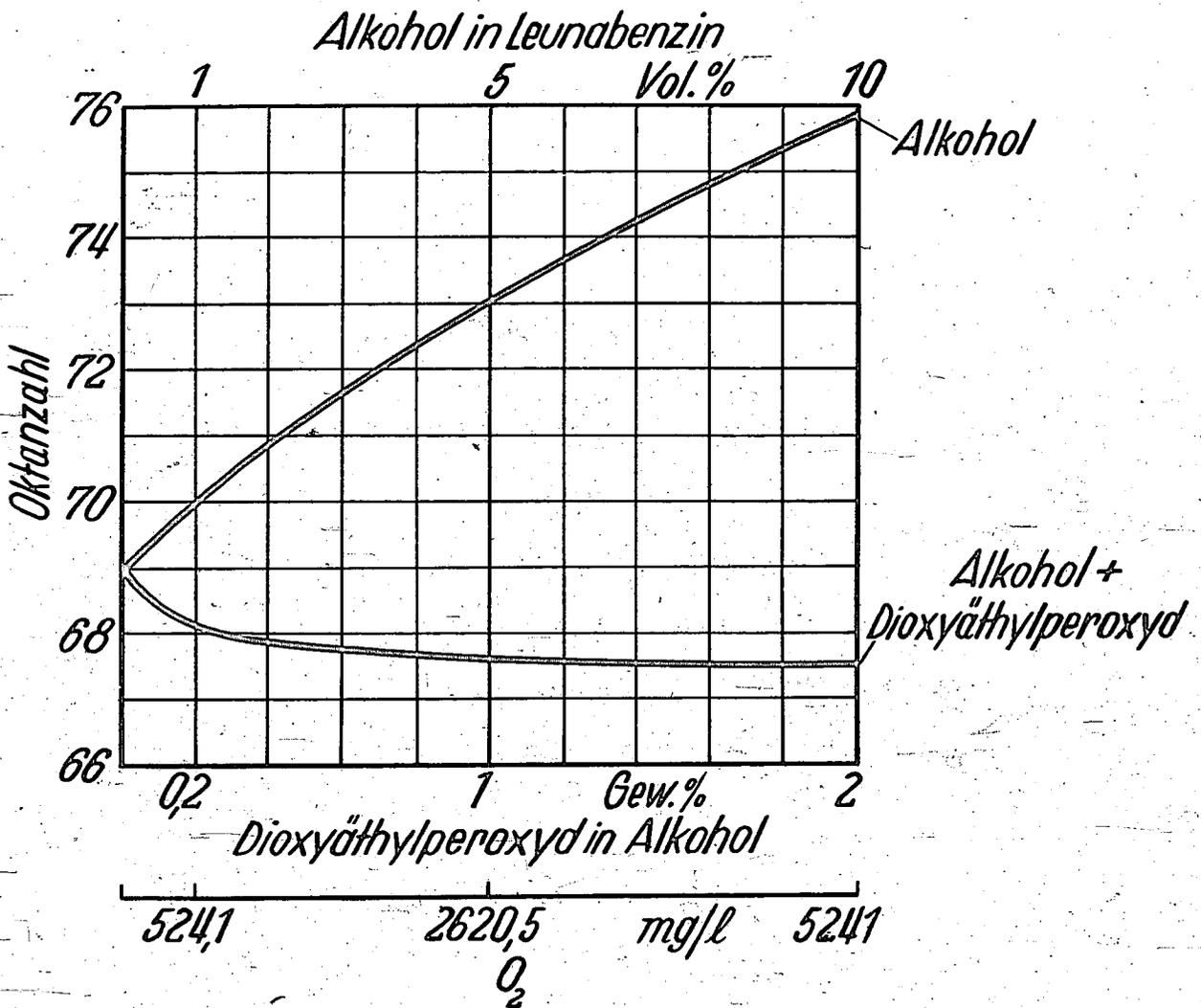


Bild 1 Einfluss von Dioxyäthylperoxyd auf die Klopfestigkeit von Leunabanzin

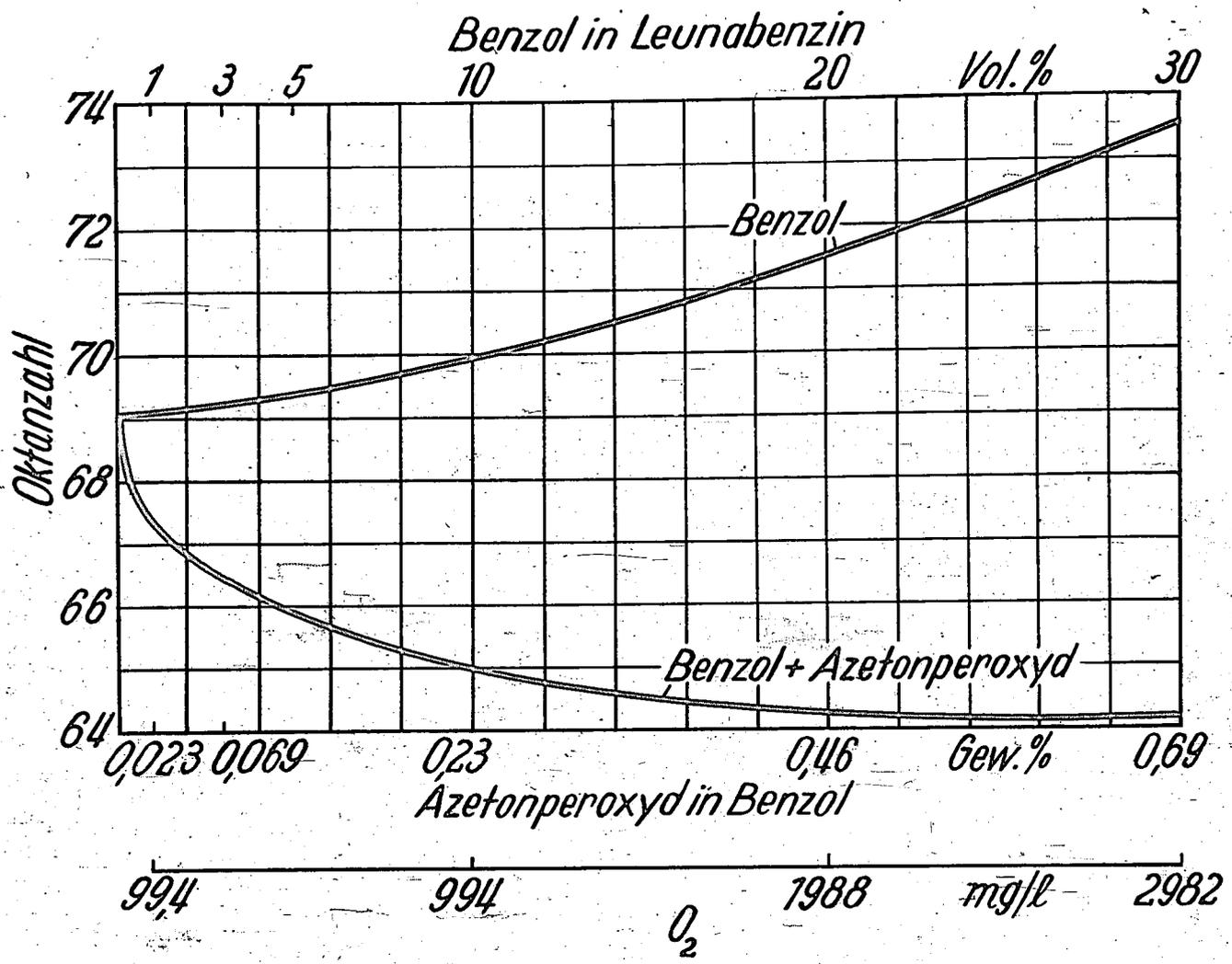


Bild 2 Einfluss von Azetonperoxyd auf die Klopfestigkeit von Leunabenzin

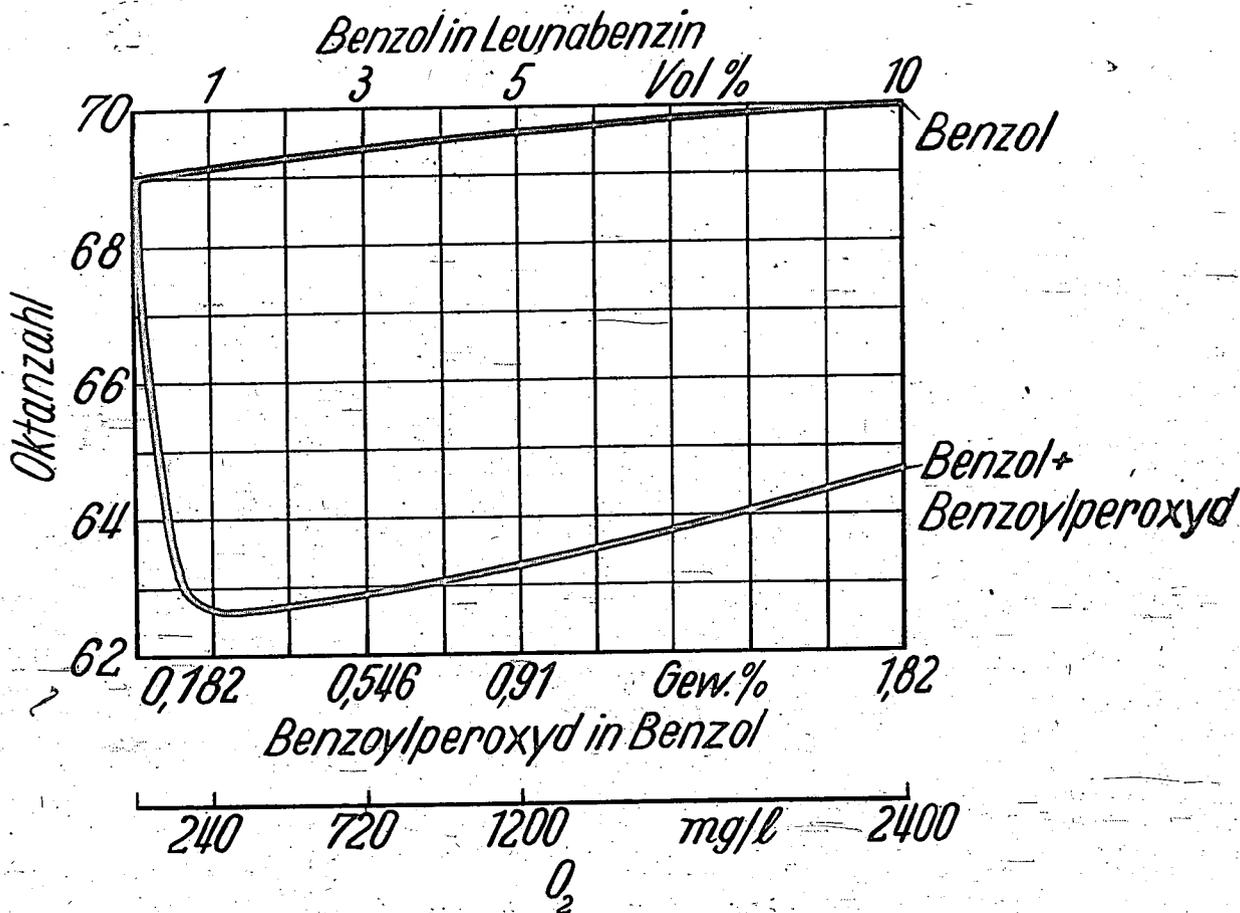


Bild 3 Einfluss von Benzoylperoxyd auf die Klopf-
festigkeit von Leunabenzin

909

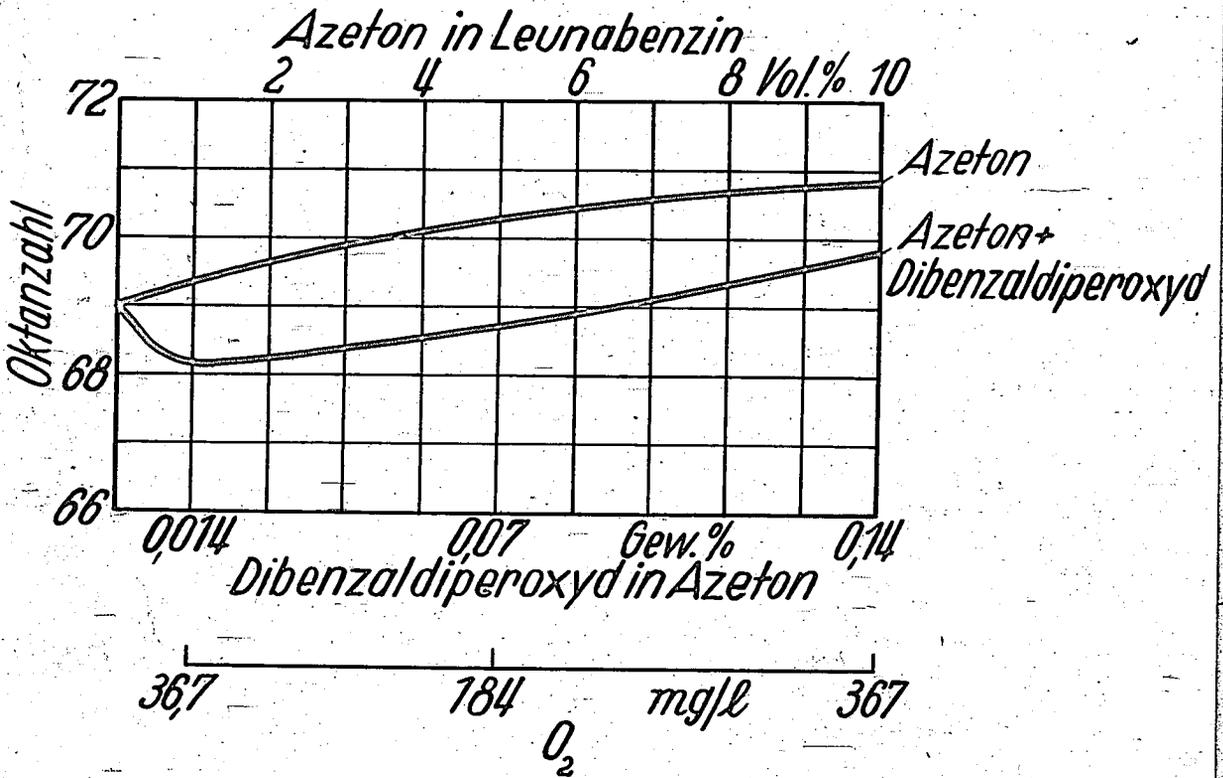


Bild 4 Einfluss von Dibenzaldiperoxyd auf die Klopf-
festigkeit von Leunabenzin

(910)

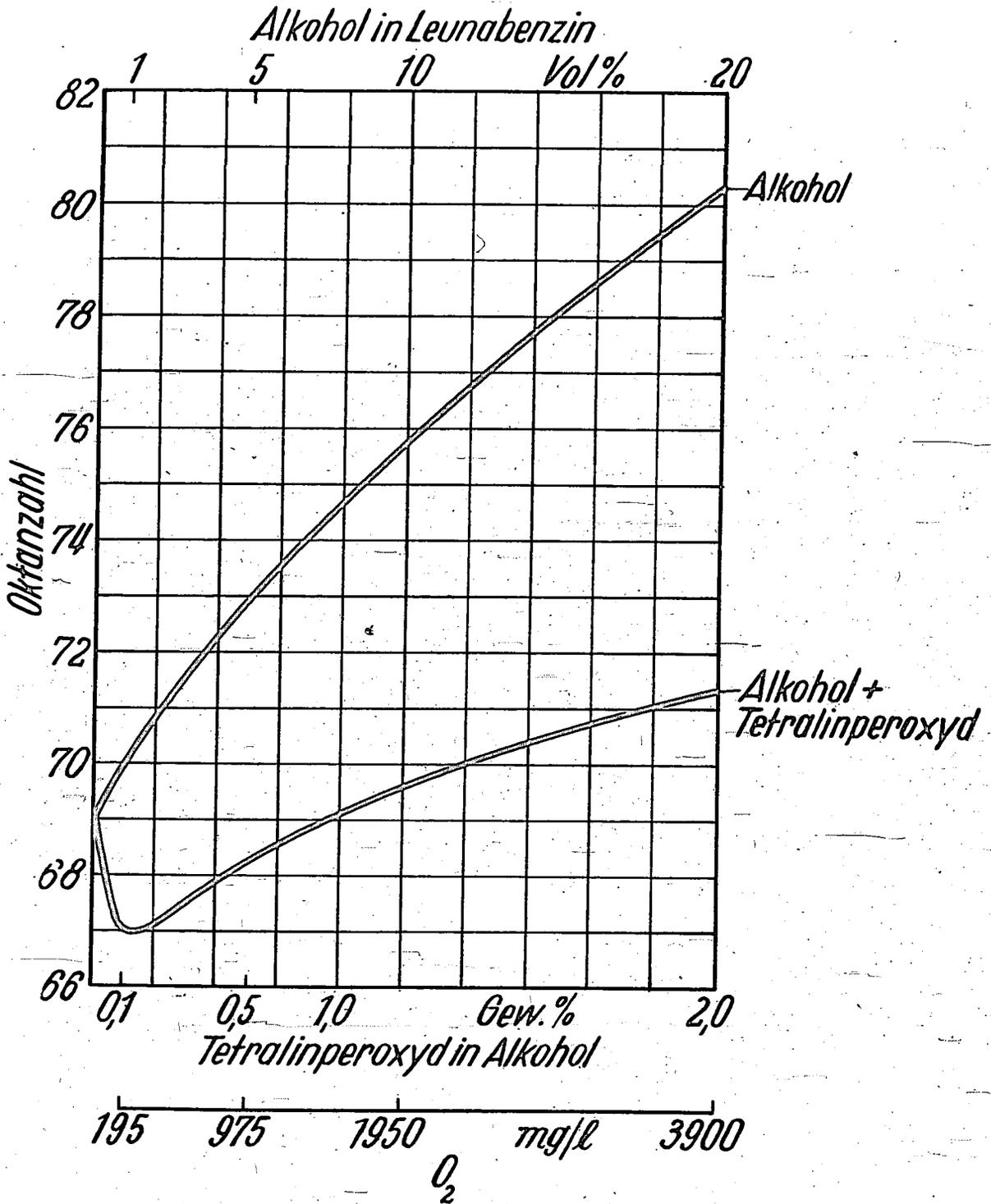


Bild 5 Einfluss von Tetralinperoxyd auf die Klopf-
festigkeit von Leunabenzin

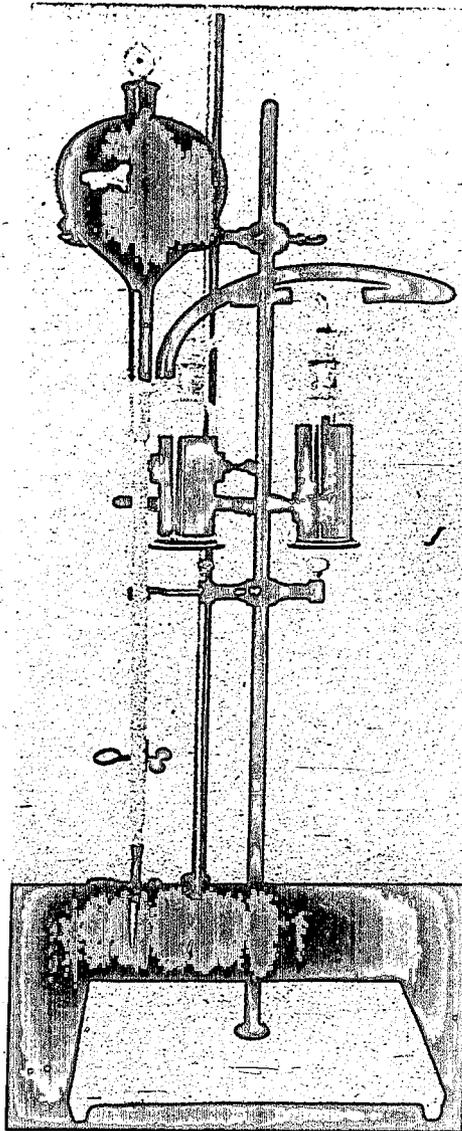


Bild 6

Derons -Bürette

Zur Bestimmung der Peroxyde mit Titantrichlorid-
lösung.

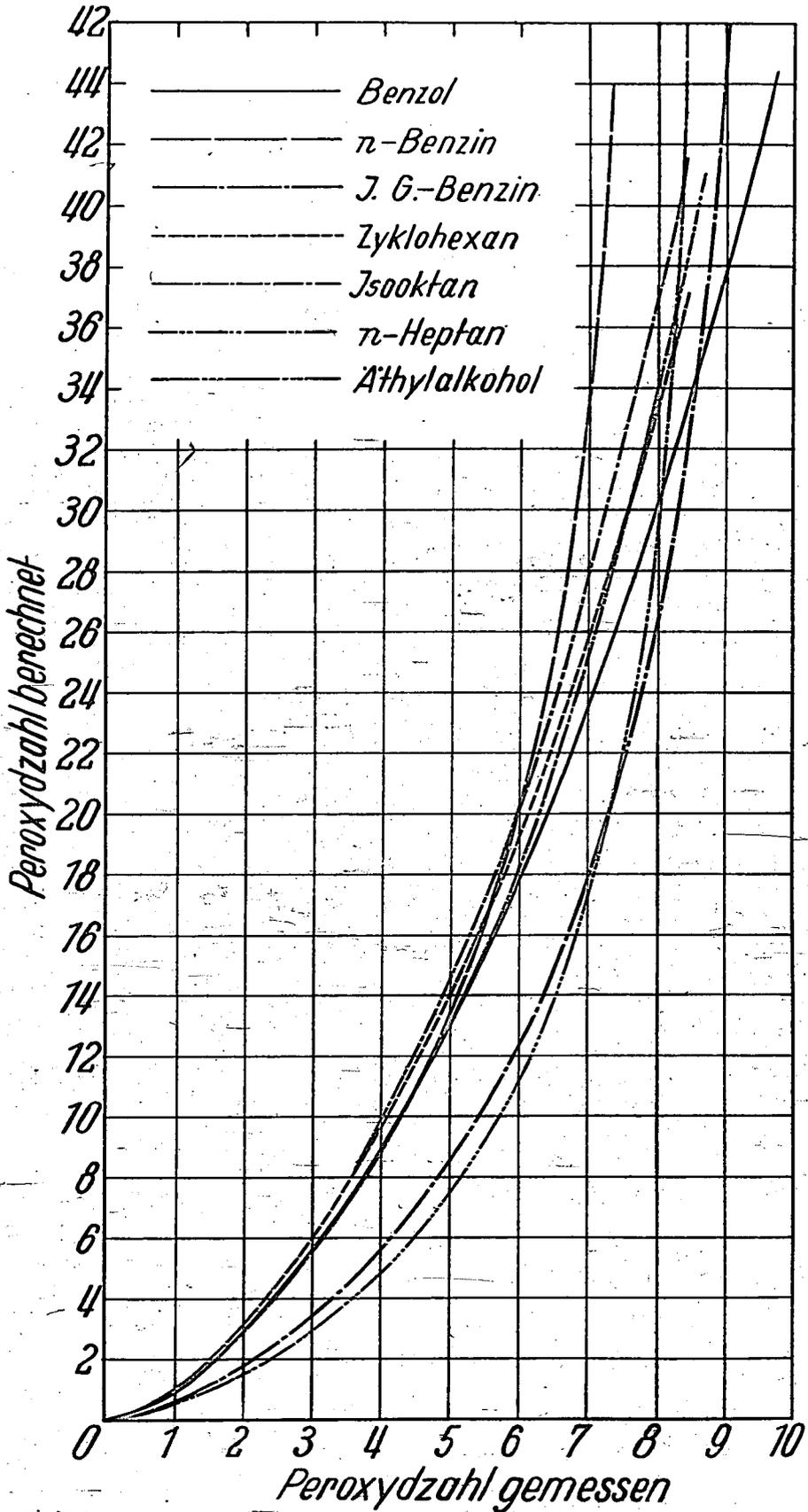


Bild 7 Berichtigungskurven für Tetralinperoxyd mit verschiedenen organischen Verdünnungsmitteln (Ferro-rhodanid in Azeton-Wasserlösung).

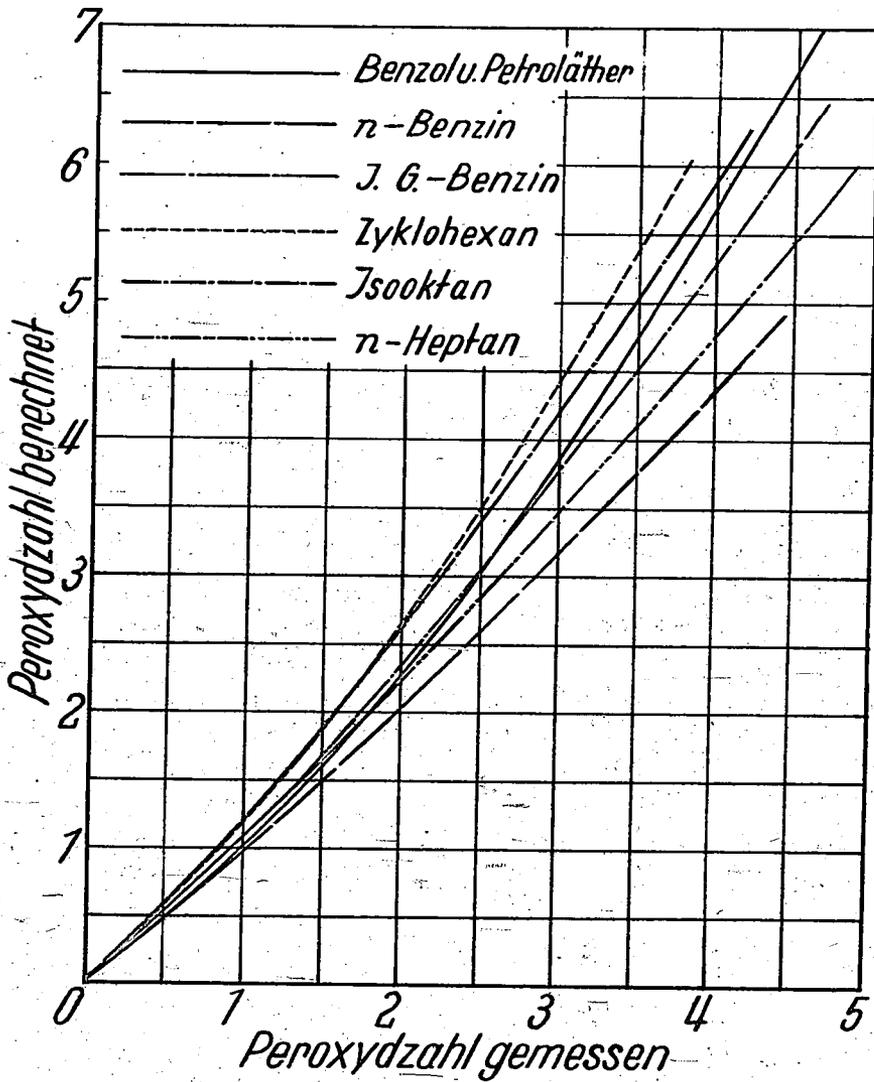


Bild 8 Berichtigungskurven für RCH-Oel mit verschiedenen organischen Verdünnungsmitteln (Ferro-rhodanid in Azeton-Wasserlösung)

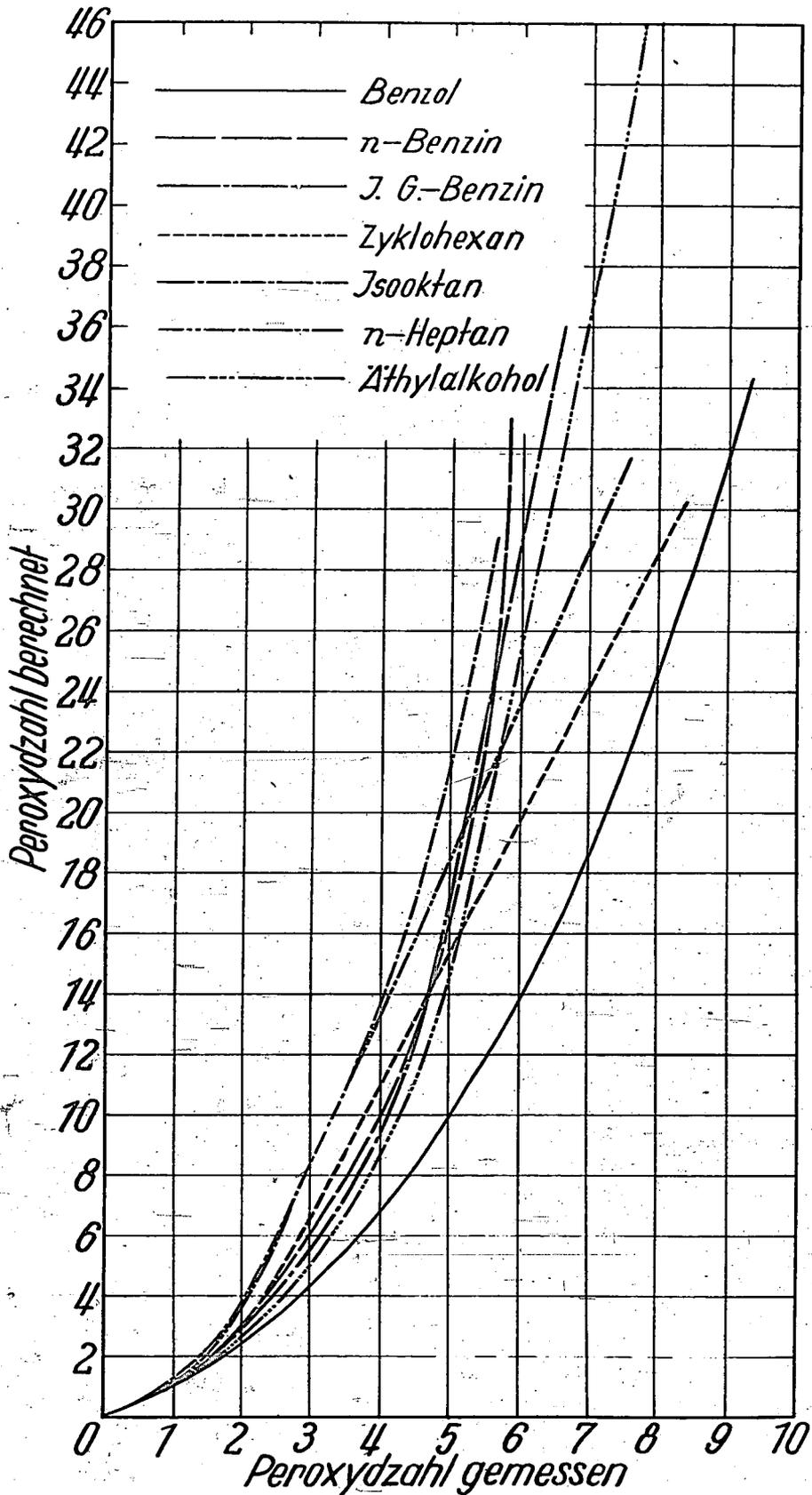


Bild 9 Berichtigungskurven für Tetralinperoxyd mit verschiedenen organischen Verdünnungsmitteln (Ferro-rhodanid in Alkohol-Wasserlösung)

915

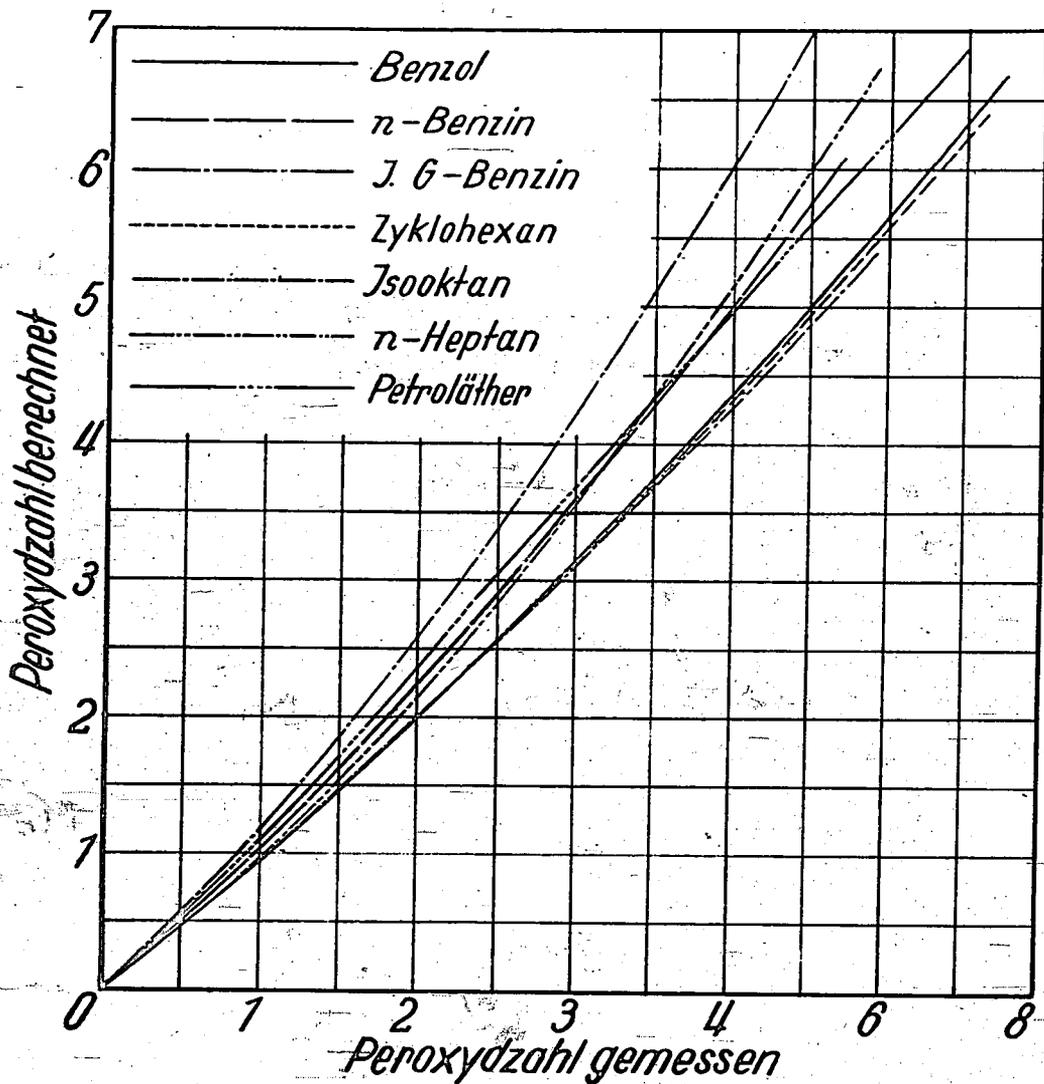


Bild 10 Berichtigungskurven für RCH-Oel mit verschiedenen organischen Verdünnungsmitteln (Ferro-rhodanid in Alkohol-Wasserlösung)

Zahlentafel 1.

Peroxydbestimmung in verschiedenen Kraftstoffen.

Probe	Angewandte Menge cm ³	Verdünnung (n-Benzin)	Verbrauch an n/100 Ti Cl ₃ in cm ³		Peroxydzahl	
			Schütteln	Kochen	Schütteln	Kochen
1	10	1:10	2,4	2,5	2,4	2,5
1	10	1:1	1,25	1,35	2,5	2,7
1	10	1:1	1,2	1,35	2,4	2,7
2	10	1:2	2,6	2,7	5,2	5,4
2	10	1:2	2,65	2,65	5,3	5,3
3	10	1:0	0	0	0	0
4	10	1:10	8,1	8,25	89,1	90,75
4	5	1:10	4,25	4,35	93,5	95,7
4	10	1:10	8,0	8,25	88,0	90,75

917

Zahlentafel 2.

Bestimmung des Aktiv-Sauerstoffes in
Tetralinperoxyd und Benzoylperoxyd.

cm ³	1 g Tetralinperoxyd in 100 cm ³ Alkohol Verdünnung mit n - Benzin	Peroxydzahl		mg Tetralinperoxyd gefunden		Theoretischer Tetralinperoxyd-gehalt in mg
		Schütteln	Kochen	Schütteln	Kochen	
10	1: 5	36,5	34,54	29,93	28,32	100
10	1: 10	59,92	52,26	49,13	42,85	100
10	1:100	112,1	110,5	91,92	90,61	100

cm ³	0,5 g Benzoylperoxyd in 100 cm ³ Alkohol Verdünnung mit n - Benzin	Peroxydzahl		mg Benzoylperoxyd gefunden		Theoretischer Benzoylperoxyd-gehalt in mg
		Schütteln	Kochen	Schütteln	Kochen	
10	1: 2	13,9	17,9	16,82	21,66	50
10	1: 5	9,8	16,9	11,86	20,45	50
10	1:10	9,7	16,2	11,74	19,60	50

Zahlentafel 3.

Peroxydbestimmung in verschiedenen Kraftstoffen bei Verwendung von Alkohol und Aceton als Verdünnungsmittel.

Probe	Angewandte Menge cm^3	Verdünnung	Lösungsmittel für Ferrorhodanid	Peroxydzahl in		
				N_2	H_2	CO_2
A	10	1:0	Alkohol:H ₂ O(1:1)	0	0	0
B	10	1:0	"	0	0	0
C	10	1:0	"	0,28	0,28	-
D	10	1:0	"	0,94	0,96	-
E	10	1:0	"	1,24	1,24	-
F	10	1:0	"	0,22	0,28	-
G	10	1:0	"	0,2	0,23	-
H	10	1:0	"	3,45	3,6	3,75
H	10	1:2	"	7,69	7,9	7,8
H	10	1:2	"	7,5	7,45	7,85
H	10	1:2	"	7,6	7,4	7,7
H	10	1:2	Azeton: H ₂ O(1:1)	7,38	7,75	7,65
H	10	1:2	"	7,56	7,65	7,8
J	10	1:0	Alkohol:H ₂ O(1:1)	66,76	72,25	70,34
J	10	1:100	"	764,7	-	-
J	1	1:10	"	745,65	-	-
J	1	1:50	"	1188,87	-	-
J	1	1:50	Azeton: H ₂ O(1:1)	1170,84	-	-
K	10	1:10	Alkohol:H ₂ O(1:1)	40,1	-	-
K	1	1:30	"	425,76	-	-
K	1	1:30	Azeton: H ₂ O(1:1)	435,02	-	-

Zahlentafel 4.

Bestimmung des Aktiv-Sauerstoffs
in organischen Peroxyden.

Angewandte Menge 10 cm³ : Verdünnung 1:10.

Lösungsmittel:

In- menge in 100 cm ³	Alkohol		Benzol		n - Benzin		n - Heptan		Isooktan		Azeton	
	Per- oxyd- zahl	mg Per- oxyd										
etra- inper- oxyd	12,67	10,4	9,14	7,5	7,84	6,43	8,2	6,72	7,46	6,12	10,9	8,94
	13,74	11,3	9,39	7,7	7,56	6,2	8,08	6,62	8,08	6,62	12,1	9,92
	12,25	10,04	10,5	8,61	6,92	5,7	8,64	7,1	9,22	7,6	10,8	8,9
ben- oyl- er- oxyd	7,08	8,6	4,3	5,20	3,5	4,23	5,8	7,02	5,9	7,14	-	-
	6,89	8,34	4,1	4,96	3,2	3,9	5,4	6,53	5,6	6,8	-	-
	7,15	8,65	3,9	4,72	3,9	4,72	5,9	7,14	5,5	6,65	-	-
dioxy- thyl- er- oxyd	11,65	7,12	8,0	4,9	6,9	4,21	7,2	4,4	6,5	3,97	11,3	6,9
	11,93	7,3	6,5	3,97	5,9	3,6	6,4	3,91	7,0	4,28	11,3	6,9
dioxy- butyl- er- oxyd	12,1	10,8	7,3	6,50	6,2	5,52	6,5	5,8	7,35	6,55	9,8	8,73
	11,2	9,98	8,2	7,31	5,4	4,81	5,3	4,72	6,9	6,15	10,2	9,1
	10,9	9,71	6,9	6,15	5,0	4,45	6,0	5,35	6,4	5,70	9,9	8,82
aze- on- er- oxyd	31,1	11,51	8,1	3,0	11,4	4,22	17,0	6,30	15,5	5,73	25,7	9,51
	31,7	11,73	7,0	2,6	10,2	3,77	16,15	5,97	17,0	6,3	25,7	9,51
	30,9	11,43	8,4	3,11	12,5	4,63	14,8	5,48	14,65	5,42	24,2	8,95
Diben- ald- er- oxyd	6,2	7,56	2,58	3,15	2,58	3,15	2,93	3,57	2,58	3,15	4,0	4,88
	5,8	7,08	1,93	2,35	2,36	2,88	3,64	4,44	3,04	3,71	3,7	4,51
	5,95	7,26	2,24	2,73	1,98	2,41	3,72	4,54	2,8	3,42	3,85	4,7