

Bildung schwerflüchtiger Stoffe

bei der Lagerung von Flugkraftstoffen.

Von Dr.-Ing. I. Morghen DVL, Berlin-Adlershof.

Bei der Besprechung der Lagerbeständigkeit der Kraftstoffe soll hier - ohne daß man sich in allgemeine Betrachtungen verliert - hauptsächlich ein Bild über den jetzigen Stand der laboratoriumsmäßigen Prüfung der Lagerbeständigkeit verbleiteter Kraftstoffe gegeben werden. Dazu ist es zweckmäßig, vorerst kurz die prinzipiellen Ursachen der zur Bildung von schwerflüchtigen Stoffen führenden Unbeständigkeit der Kraftstoffe zu streifen.

Bei der Bildung der harzartigen Stoffe selbst, sind allgemein zwei Fälle zu unterscheiden: 1) Veränderungen des Kraftstoffes, welche unmittelbar durch bereits vorhandene Gruppen - für normale Kraftstoffe kommen hauptsächlich ungesättigte Bindungen in Frage - bedingt sind. Die Gegenwart von Sauerstoff kann sowohl verzögernd als auch durch Aktivierung der einzelnen Grundmoleküle stark beschleunigend wirken. Es handelt sich hier um Polymerisationsvorgänge. 2) Veränderungen des Kraftstoffes, hervorgerufen durch Bildung neuer Gruppen, die entweder zu Polymerisationen oder Kondensationen führen können oder aber auch als solche den Dampfdruck einzelner Kraftstoffbestandteile so stark herabsetzen, dass diese bei der Harzbestimmung mit erfasst werden.

Das im Kraftstoff vorhandene BTÄ selbst erleidet bei Abwesenheit von Licht, Sauerstoff und Fremdstoffen praktisch keine Veränderung. Z.B. zeigte ein unter Reinstickstoff in einem Glasrohr eingeschmolzener gebleit er Kraftstoff nach 5 Std. Erhitzung auf 180°C nur eine ganz geringe Bildung einer Triäthylbleiverbindung. Anders verhalten sich verbleitete Kraftstoffe bei Gegenwart von Luft und Licht. Über die Lichteinwirkung soll hier nicht gesprochen werden, da sie für die Praxis kaum von Bedeutung ist. Das BTÄ wird durch Sauerstoff - insbesondere in bestimmten Kraftstoffen - über Triäthyl-, Diäthylblei u. Blei(2)verbindungen - wie man

mittels der DVL-Methode zeigen kann - zerstört. Die sich primär bildenden basischen Bleiverbindungen werden dabei durch die Kohlensäure der Luft und die im Kraftstoff vorhandenen oder gebildeten Säuren zum großen Teil in die entsprechenden Salze übergeführt. Diese Zerstörung des BTÄ ist im allgemeinen von einer weitgehenden Beschleunigung der Oxydation des Kraftstoffes begleitet. Es handelt sich hier um eine wechselseitige Oxydationsbeschleunigung. Ausser der bei Gegenwart von BTÄ bedeutend erhöhten Unbeständigkeit bestimmter Kraftstoffe gegen Sauerstoff und dadurch im allgemeinen bewirkte Harzbildung machen sich die Bleizersetzungsprodukte als solche, da sie z.T. im Kraftstoff unlöslich und schwerflüchtig sind, unangenehm bemerkbar.

Dazu kommen noch naturgemäß die Wandeinflüsse der Kraftstoffbehälter und der Einfluß gelöster Metallsalze.

Was hier interessiert, ist, wie man das Verhalten der Kraftstoffe unter natürlichen Bedingungen laboratoriumsmäßig vorausbestimmen kann. Dazu bedient man sich allgemein des Bombenverfahrens. Dieses Verfahren gab brauchbare Hinweise auf das Lagerungsverhalten unverbleiteter Kraftstoffe und wurde ohne eine Änderung auf verbleite Kraftstoffe übertragen. Bei einem so komplexen Vorgang, wie er bei diesem Verfahren vorliegt, wo Oxydation, Polymerisation und Kondensation z.T. bei einem höheren Energieniveau durchgeführt wird, ist es prinzipiell nicht möglich, wirklich befriedigende Resultate zu erhalten. Bei 100°C, also bei der Temperatur, bei welcher die Bombenalterung durchgeführt wird, kann sich - um nur ein Beispiel zu nennen - die Oxydationsgeschwindigkeit stark zu Ungunsten der Kondensations- und Polymerisationsgeschwindigkeit verschieben; d.h. daß z.T. die vorhandenen oder gebildeten zur Polymerisation und Kondensation neigenden Gruppen - bevor sie mit einander reagieren können - vom Sauerstoff so weiter oxydiert werden, dass sie ihre Polymerisations- und Kondensationsfähigkeit ganz oder teilweise einbüßen, sodass manche Kraftstoffe nach der Bombenalterung relativ gut befunden werden können, ohne es in der Praxis wirklich zu sein. Dieser Sachverhalt wird durch die Gegenwart von BTÄ noch wesentlich unübersichtlicher.

Wollte man sich ein wirklich klares Urteil machen, müßte man die einzelnen Phasen der Bildung von schwerflüchtigen Stoffen getrennt erfassen- eine Aufgabe, deren Lösung in allernächster Zeit nicht zu erwarten ist. Eine andere Frage von Bedeutung ist die Verfolgung eines Teilvorganges und zwar der Oxydation mittels Stoffen, welche im Gegensatz zum molekularen Sauerstoff durch vorhandene Hemmstoffe nicht beeinflusst werden. Es sind deshalb Versuche beabsichtigt, die Oxydation der Kraftstoffe durch ein sonst ähnlich wie Sauerstoff wirkendes Oxydationsmittel auszuführen, welches es erlaubt, in homogener Phase unter beliebigen Bedingungen zu arbeiten. Die DVL behält sich vor, auf die Ergebnisse zu gegebener Zeit zurückzukommen.

Wie wichtig die Frage der Hemmstoffe ist, geht daraus hervor, dass manche heute zur Erprobung kommenden Flugkraftstoffe z.T. eine beträchtliche Menge von Stoffen enthalten (mehrere zehntel Prozent), die eine gewisse Hemmwirkung zeigen. Diese Kraftstoffe zeigen in der Bombe ein relativ günstiges Verhalten. Nach der Entfernung des Hemmstoffes verschlechtern sich die Eigenschaften des Kraftstoffes (bezgl. Bombenalterung) wesentlich, wie das Beispiel der Zahlentafel 1 zeigt.

Zahlentafel 1

Entfernung des Hemmstoffes.

=====

Vers. Nr.	Gehalt an V.% BTA	Gehalt an gel. zerst. BTA V%	Temp.während der Alterung °C	Harzgehalt mg/100 konvent. Aufarbeitung	Gehalt an V.% zerst. BTA Gesamt Gelöst Ausgesch.			Einleittungszeit Min.
1	0,1185	0,0006	100,8	9,4	0,0090	0,0070	0,0020	>240
2	0,1210	0,0009	100,5	23,1	0,0355	0,0305	0,0050	>240

Aus Kraftstoff 2 wurde vor der Verbleitung der "natürliche" Hemmstoff entfernt. Beide Kraftstoffe wurden frisch verbleit gealtert.

001918

Enthalten andere Kraftstoffe zufällig diese Hemmstoffe nicht, bzw. nicht in genügendem Ausmaße, so werden sie von der betreffenden Prüfstelle - entsprechend dem heutigen Prüfverfahren - als unbrauchbar zurückgewiesen. Ein bewußter Zusatz von geringen Mengen bestimmter besonders wirksamer Hemmstoffe wurde bereits im Dezember 40 von der DVL vorgeschlagen und ist noch in praktischer Erprobung begriffen. Doch darüber soll in der später erfolgenden Aussprache über Hemmstoffe gesprochen werden.

Nach dieser kurzen Skizzierung der allgemeinen Sachlage soll jetzt die Durchführung des Bombentestes selbst und die möglichen Fehlerquellen desselben, die zu verschiedenen Ergebnissen bei den einzelnen Prüfstellen führen, an Hand von einigen Beispielen erläutert werden. Im Frühjahr dieses Jahres wurde durch die DVL auf Vorschlag des RLM ein Ringversuch bei sieben Stellen veranlasst, welcher zeigen sollte, inwieweit bei Prüfung eines an einer Stelle verbleiten Kraftstoffes übereinstimmende Werte erhalten werden können. Zu diesem Zweck wurde ein erweitertes Prüfverfahren vorgeschlagen, welches erlaubte, die Gesamtheit der gebildeten Harze, also auch die im Bleischlamm vorhandenen, und die eintretende Bleizersetzung für sich getrennt zu erfassen, da es sehr fraglich ist, ob bei der Bombenalterung die Menge und Verteilung des zerstörten BTÄ und der harzartigen Stoffe im Bleischlamm und Kraftstoff mit der Praxis übereinstimmt. Ausserdem sollte, falls die so vielen wechselnden, schwer kontrollierbaren Einflüssen ausgesetzte Harzbestimmung selbst nicht zu reproduzierbaren Werten führen sollte, an den erhaltenen Bleiwerten die Reproduzierbarkeit der Bombenalterung selbst ersehen werden.

Das Prinzip ist kurz zusammengefaßt folgendes:

Der aus der Bombe kommende Kraftstoff wird samt dem ausgeschiedenen Blei in zwei Hälften geteilt. Die eine Hälfte wird abfiltriert und die Bleibestimmung durchgeführt. Dies ergibt die Menge der in Lösung verbliebenen Bleiverbindungen. Die zweite Hälfte des Kraftstoffes wird mit $\frac{1}{2}$ iger Salpetersäure und Wasser vom zerstörten, gelösten Bleitetraäthyl quantitativ befreit und von dem so behandelten Kraftstoff

ebenfalls die Bleibestimmung durchgeführt. Dies gibt die Menge des unverändert gebliebenen BTÄ an. Die Differenz der so erhaltenen Bleiwerte ergibt die Menge des gelösten, zerstörten BTÄ, welches hauptsächlich als eine Triäthylbleiverbindung vorliegt. Die Harzbestimmung wurde sowohl von filtriertem Kraftstoff, entsprechend der üblichen Aufarbeitung als auch von dem nach DVL behandelten, -also das gesamte "Harz" bzw. die Harzbildner und kein zerstörtes BTÄ enthaltenden Kraftstoff - durchgeführt.

Das Ergebnis der Ringversuche bezüglich Reproduzierbarkeit war nicht erfreulich. Die starken Unterschiede der gefundenen Bleiwerte zeigten, dass es sich nicht oder nicht nur um einen Fehler bei der Harzbestimmung handeln konnte. Es wurden deshalb auch Versuche über Einflüsse, die sich bei der Bombenalterung selbst auswirken können, durchgeführt. Aus der Abb.1 ist der Einfluß der Temperatur bei zwei synth. Kraft-

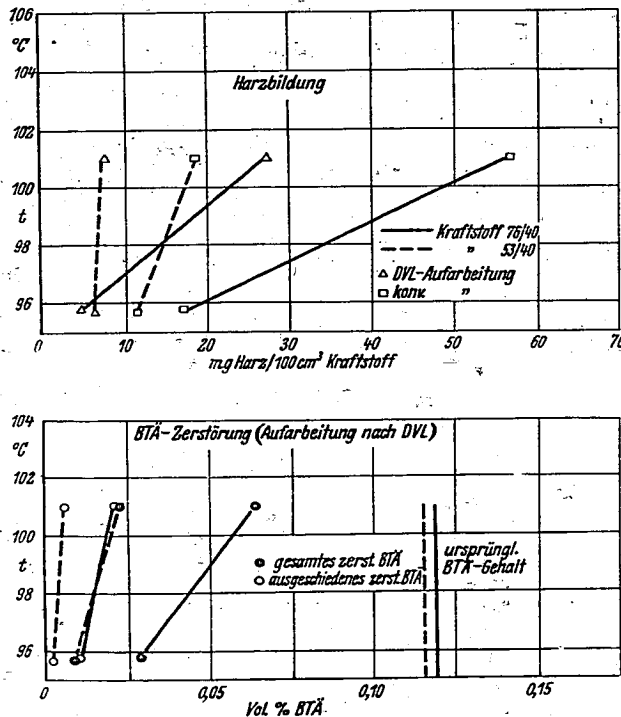


Abb.1 Einfluß der Temperatur auf die Bombenbehandlung zweier verbleiter Kraftstoffe.

stoffen gleicher Herkunft, aber verschiedener Lieferung zu sehen. Die Temperaturdifferenzen, welche unter Berücksichtigung der Höhen und Wetterlage zwischen verschiedenen Prüfstellen eintreten können, betragen 3 bis 4°C. Im Durchschnitt dürften sie jedoch kaum mehr als 1-3°C ausmachen, sodaß der Temperatureinfluß nur soweit berücksichtigt werden sollte, als der jeweils herrschende Luftdruck anzugeben ist, wie dies bereits einmal von der DVL vorgeschlagen wurde.

Der vermutete Einfluß der Beschaffenheit und Art der Glaseinsätze zeigt sich nur etwas bei einem labilen Kraftstoff, wie aus der Zahlentafel 2 (Versuch 5-8) zu ersehen ist.

Zahlentafel 2

Zusatz von verschiedenen Glassorten.

Vers. Nr.	Zusatz v. versch. Glassor- ten	Harzgehalt mg/100		Gehalt an Vol.%			Einlei- tungszeit Min.
		DVL Aufar- beitung	Kovent. Aufar- beitung	Gesamt	zerst. BTA Gelöst	Ausgesch.	
1	-	7,8	18,2	0,0215	0,0150	0,0065	> 240
2	Jenaer- Glas	9,1	19,2	0,0205	0,0140	0,0065	"
3	Gunde- lach- glas	8,4	21,8	0,0230	0,0165	0,0065	"
4	Maschi- nenglas	7,9	19,8	0,0230	0,0160	0,0070	"
5	-	10,8 ⁺ 3,8 ⁺	15,9 ⁺	0,0490	-	-	~ 185
6	Maschi- nenglas	33,2 ⁺ 3,5 ⁺	- 16,1 ⁺	0,0525	-	-	~ "
7	Jenaer- Glas	14,8 ⁺ 3,6 ⁺	- 16,8 ⁺	0,0535	-	-	~ 170

Zu Versuch 1,2,3 und 4 wurde der Kraftstoff 53/40 mit einem Gehalt von 0,1155 V.% BTA verwendet und frisch verbleit gealtert.

Zu Versuch 5,6 u.7 wurde der Kraftstoff 76/40 mit einem Gehalt von 0,1200 Vol.% BTA verwendet und 3 Tage nach der Verbleiung gealtert.

⁺) Die Werte beziehen sich auf 50 cm³ Kraftstoff.

Das Glas wurde bei Versuch 1 bis 4 in Form von Glasröhren,

bei Versuch 6 bis 8 in Form von grobem Glasschrott, welcher 1 1/2 Std. mit einem stark alkalischen Waschmittel und dann mit Chromschwefelsäure behandelt wurde, zugesetzt.

Von geringem Einfluß scheint der Sauerstoffdruck in der Bombe zu sein, wie aus der Zahlentafel 3 zu entnehmen ist.

Zahlentafel 3

Abhängigkeit der Alterung vom Sauerstoffdruck.

Vers. Nr.	Sau- er- stoff Atü	Temp. wäh- rend der Alte- rung °C	Harzgehalt		Konv. Auf- arbei- tung mg/50	Gehalt an		Ausgo- schied	Ein- lei- tung seit Min
			mg/50 DVL-Aufarbei- tung	mg/100		V. %	zerst. BTA Gesamt Gelöst		
1	5	100,8	7,2	33,0	19,0	0,0580	0,0405	0,0175	195
2	8	100,8	5,8	19,6	20,6	0,0575	0,0400	0,0175	190
3	5	101	10,8	146,0	28,3	0,0790	0,0555	0,0235	170
4	7	101	11,5	100,5	30,4	0,0760	0,0515	0,0245	160

Bei Versuch 1 und 2 enthielt der Kraftstoff 76/40 0,1195 Vol% BTA, davon angegriffen 0,0010 Vol%; gealtert wurde 1 Tag nach der Verbleiung.

Bei Versuch 3 und 4 enthielt der Kraftstoff 76/40 0,1175 Vol% BTA, davon angegriffen 0,0097 Vol%; gealtert wurde 29 Tage nach der Verbleiung.

Man sieht, dass die mit niedrigem Sauerstoffdruck behandelte Probe bei der Aufarbeitung nach der DVL-Methode eine Erhöhung der Harzbildung zeigt. Dies würde hier dafür sprechen, dass bei einem geringeren Sauerstoffdruck die Oxydation zu polymerisations- und kondensationsfähigeren Stoffen führt.

Die größten Fehlermöglichkeiten kann die zeitliche Veränderung eines Kraftstoffes verursachen, wie Abb.2 zeigt. Hier handelt es sich um einen verbleiten Kraftstoff, welcher jeweils mit Korken verschlossen in einer braunen Flasche und außerdem unter Lichtabschluß aufbewahrt wurde. Von diesem Kraftstoff wurde nach verschiedenen Zeiten der Bombentest durchgeführt. Man sieht - nach anfänglichem anscheinenden Absinken der Harzwerte - eine starke Vermehrung der Harzbildung nach ungefähr 5 Tagen. (Die Streuungen, die hier zu sehen sind, beruhen

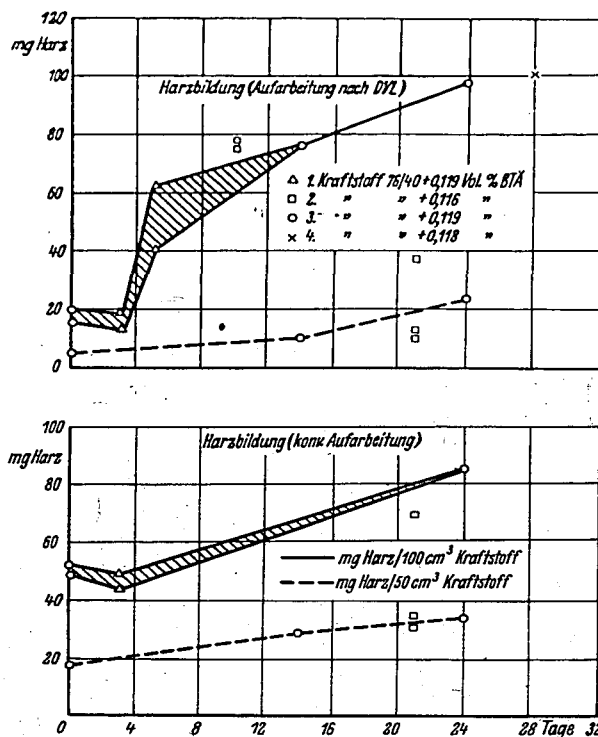


Abb.2 Einfluß des Alters eines verbleit en Kraftstoffes auf das Verhalten in der Bombe.

z.T. auch darauf, dass die Abblasezeit aus technischen Gründen nicht immer gleichgehalten werden konnte ⁺⁾ . Abb.3 zeigt die Menge des zerstörten BTÄ in Funktion vom Alter des verbleit en Kraftstoffes. Aus Abb.2 ist auch die starke Abhängigkeit des gealterten Kraftstoffes von der Art des Eindampfens ersichtlich. Dieser Einfluß ist bei den nach DVL aufgearbeiteten Proben wesentlich stärker als bei den konventionell aufgearbeiteten. Die starke Abhängigkeit von der Eindampfart und der Aufarbeitung spricht dafür, dass die eigentliche Polymerisation und Kondensation insbesondere bei der DVL-Aufarbeitung hauptsächlich erst beim Abblasen am Wasserbad eintritt. Bei den nach DVL aufgearbeiteten

⁺⁾ Die Aufarbeitung der Kraftstoffe erfolgte im allgemeinen am gleichen Tage wie die Bombenalterung, das Abblasen am folgenden Tag. Die Werte sind natürlich auch von der Stärke der Atmung in den Glasflaschen abhängig. Vom gealterten Kraftstoff 2 (21 Tage alt) standen zum Abblasen nur 85 cm³ zur Verfügung. Das Abblasen erfolgte hier erst 3 Tage nach der Aufarbeitung.

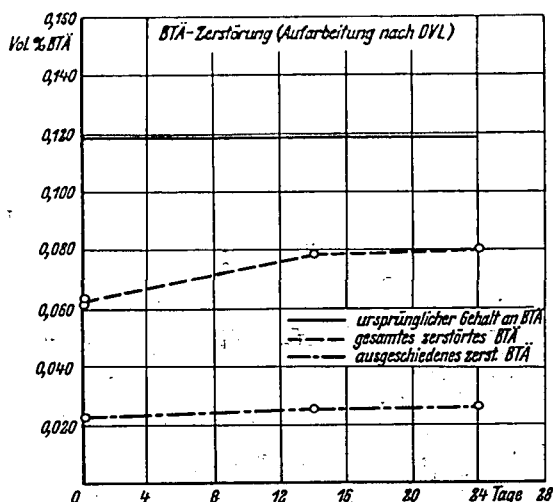


Abb.3 Einfluß des Alters eines verbleiten Kraftstoffes auf das Verhalten in der Bombe.

gealterten Kraftstoffen sind alle reaktionsfähigen Gruppen - soweit sie nicht schon zu Polymerisationen und Kondensationen geführt haben - frei, sodaß trotz Entfernung des zerstörten BTÄ (und Berücksichtigung der beim Zersetzen des ausgeschiedenen Bleischlammes erhaltenen Harzbildner) die Harzwerte höher ausfallen können als bei der konventionellen Aufarbeitung. Von Einfluß ist naturgemäß auch die p_H -Verschiebung, welche durch die DVL-Aufarbeitung eintritt. Eine Beeinflussung der Ergebnisse der nach DVL aufgearbeiteten Proben durch die bei der Aufarbeitung verwendete 0,5%ige Salpetersäure tritt nach den vorliegenden Erfahrungen nicht ein. Eine rasche Entfernung der reaktionsfähigen Stoffe aus dem Gemisch (50 ccm Kraftstoff und rasches Abblasen) verhindert jedenfalls weitgehend eine Harzbildung. Man sieht, wie wesentlich eine genaue Festlegung der Bedingungen beim Abdampfen ist. Für die Praxis ist die DVL-Aufarbeitung insoweit maßgebender, als bei natürlichen gealterten Kraftstoffen nur bis max. ungefähr 0,005 Vol. % (abs.gerechnet) an zerstörtem BTÄ im Kraftstoff gelöst bleibt (das zerstörte BTÄ fällt neben Triäthyl- und Blei(2)verbindungen hauptsächlich als Diäthylbleicarbonat aus), während bei der Bombenalterung die 10-fache Menge und mehr in Lösung bleiben kann. Die Menge des an Blei gebundenen Harzes scheint sehr gering zu sein, wie eine Bleischlammuntersuchung jedenfalls zeigte. Zahlentafel 4 bringt ein Beispiel über die Ab-

⁺) (bei "natürlich" gealterten Kraftstoffen).

001924

Zahlentafel 4

Einfluss der Abblasezeit.

Vers. Nr.	Wasserbad	Harzgehalt konv. Aufarbeitung mg/50	Abblasezeit	
			wirkliche t/Min	gesamte t/Min
1	stark kochend	40,0	ca.12	20
2	nicht kochend	78,5	ca.30	40

Der Kraftstoff 53/40 wurde 5 Tage nach der Verbleiung 6 1/2 Std. bei 100°C in der Bombe gealtert.

hängigkeit der Harzwerte von der Abblasezeit (stark und sehr schwach siedendes Wasserbad). Ein Vergleich der Bleizerstörung und Harzbildung zeigt die Zahlentafel 5. Man sieht, dass bei

Zahlentafel 5

Verhältnis des Harzgehaltes zur Bleiausscheidung.

Vers. Nr.	Kraftstoff- Eing.- Nr.	Harz- gehalt DVL mg/100	Gehalt an Vol.% zerstörtem Bleitetraäthyl		
			Gesamtes	Gelöstes	Ausgeschiedenes
1	76/40	20,9	0,0635	0,0405	0,0230
2	108/41	16,0	0,0178	0,0166	0,0012
3	137/41	2,3	0,0175	0,0155	0,0020
4	151/41	2,7	0,0085	0,0075	0,0010

verbleiten Kraftstoffen bei der Bombenbehandlung keine einfache Beziehung zwischen Harzbildung und Bleizerstörung besteht.

An einigen Beispielen wurden Fehlermöglichkeiten beim Bombentest aufgezeigt. Um konkrete Einflußwerte zu erhalten, mußte man unter Berücksichtigung der gewonnenen Gesichtspunkte unter vollkommener Konstanthaltung aller anderen Bedingungen in einer größeren Versuchsreihe die Größe einzelner Einflüsse an mehreren typischen Kraftstoffen bestimmen. Es ist aber sehr fraglich, ob solch ein Aufwand an Arbeit und Zeit für diese Methode gerechtfertigt erscheint. Folgendes kann man aus den

gezeigten Versuchen unmittelbar mit Sicherheit entnehmen und zwar, daß unter Umständen schon ein Altersunterschied von wenigen Tagen zweier sonst vollkommen identischer verbleiteter Kraftstoffe eine sehr große Rolle spielt. Verstärkt werden kann dieser Alterseinfluß noch wesentlich durch den Transport, abgesehen von den Einflüssen der Behälterwände. Weiter ist der Einfluß der Art der Eindampfung klar ersichtlich, ebenso wie der weniger starke Einfluß der Temperatur bei der Alterung. Das Verhältnis von Harzbildung und Bleizerstörung streut stark, sodaß besonders die Bestimmung des gesamten zerstörten Bleitetraäthyls für eine Beurteilung herangezogen werden sollte.

Es wird daher zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit der bisher üblichen Bombenalterung vorgeschlagen:

- 1) Das Alter des verbleiteten zu untersuchenden Kraftstoffes ist nach Möglichkeit festzustellen und anzugeben. Evtl. ist innerhalb von 14 Tagen die Bombenbehandlung zu wiederholen. Zur praktischen Beurteilung sollten nur Kraftstoffe herangezogen werden, deren Verbleiung mindestens einen Monat zurückliegt.
- 2) Der Luftdruck ist bei der Angabe der Harz- und Bleiwerte anzugeben.
- 3) Die Abdampfung ist zwecks besserer Reproduzierbarkeit mit 50 ccm Kraftstoff vorzunehmen. Inwieweit die DVL-Werte von 50 oder 100 cm³ abgeblasenem Kraftstoff der Praxis näher kommen, bleibt noch dahingestellt. Die mit 100 cm³ erhaltenen sind augenblicklich jedenfalls aufschlussreicher.
- 4) Das Wasserbad muß vor und nach dem Abblasen wallend kochen; die Eintauchtiefe der Glasschalen ist genau festzulegen.
- 5) Die Menge (Ltr./Std.) der zum Abdampfen verwendeten Luft muß konstant sein und immer gleichartig aufgeblasen werden. Außerdem muß die verwendete Luft genügend rein sein.
- 6) Die verwendeten Glaseinsätze sollen alle aus gleichem Material (Jenaer Glas) sein und dürfen nicht mit alkalischen Waschmitteln gereinigt werden.

- 7) Die DVL-Aufarbeitung sollte zumindest in allen nicht eindeutigen Fällen, insbesondere bei der Untersuchung von neu einzuführenden synthetischen Kraftstoffen zur Beurteilung mitheringezogen werden.

Auf diese Art und Weise durchgeführte Bombenteste dürften eine genügende Reproduzierbarkeit ergeben. Voraussichtlich wird dann die Reproduzierbarkeit dieser Methode, insbesondere für den bei Flugkraftstoffen interessierenden Bereich besser sein als ihre wirkliche Brauchbarkeit. Es ist notwendig, noch weitere Beziehungen zwischen dem Bombentest und der Praxis unter genauer Kennzeichnung der für die Lagerung verwendeten Kraftstoffbehälter zu sammeln.

Was sonst noch untersucht werden muß, ist klar: Erfassung des Alterungsmechanismus und Erfassung der Stoffe, welche sich lagerungsmäßig ungünstig auswirken. Vorläufig jedoch ist es notwendig, vorhandenen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, indem man Hemmstoffe anwendet, bzw. ihr Wirksamkeit bei der natürlichen Lagerung überprüft.