

D i s k u s s i o n
der Vorträge am 17. Juni 41

Lagerung und chemische Charakteristik.
=====

Zu I: Grundsätzliches und

II: Chemische Charakteristik der Lagerungseigenschaften.

Die schlechte Reproduzierbarkeit des Bombentestes kann schon in der Art der Probenaufbewahrung vor dem Test begründet liegen. So zeigten zwei aus demselben Faß in zwei ganz gleiche Flaschen gefüllte verbleite Benzinproben einen ganz verschiedenen Bombentest. Vermutlich findet trotz der scheinbar gleichen Behandlung der Proben ein verschiedenes "Atmen" statt, das zu den Unterschieden führt. Aus diesem Grunde ist der Probenahme und der Aufbewahrung der Proben größte Aufmerksamkeit zu widmen.

Über die Reproduzierbarkeit liegen auch günstigere Urteile vor. So erhält die I.G. (Dr. Ester) reproduzierbare Werte auch bei Bleikraftstoffen bei höchstens 15 Minuten Abdampfzeit (meistens 10 bis 13 Min.). Nicht gealtertes CV 2b ergab folgende Harzmengen: unverbleit 5 bis 6 mg, verbleit (mit 0,12% BTA) 9 mg; gealtertes verbleites 59 bis 63 mg nach der konventionellen, 13 bis 14 mg nach der DVL-Aufarbeitung. Die Wifo (Dr. Kiemstedt) findet den Bombentest als relativen Maßstab brauchbar, nicht aber zur Voraussage über die Lagerzeit eines Kraftstoffes. Ob die Bleizersetzung als Maßstab zu verwenden ist, ist noch fraglich. Eine einmonatige Lagerung der Kraftstoffe vor dem Versuch läßt sich praktisch nicht durchführen.

Betr. der Versuchsbedingungen beim Bombentest wird er-sucht, sie genau in den BVM festzulegen. Die Alterungstemperatur und -Zeit (100°C, 4 Std.) beurteilt die Kraftstoffe mit 1- bis 2-jährigen Lagerungszeiten im allgemeinen zu scharf, doch ist auch das Gegenteil vorgekommen. Für tropische Verhältnisse mit hohen Lagerungstemperaturen und -Zeiten erwiesen sich die Versuchsbedingungen bei der Alterung gekrackter Kraftstoffe noch als zu milde. Dieser Gesichtspunkt gewinnt praktische Bedeutung,

da die Möglichkeit einer Verwendung von Krackbenzinen auch in tropischen Gegenden in Betracht gezogen werden muß.

Die Abdampftemperatur beträgt bei der I.G. (Dr. Ester) 150°C , um die vorgeschriebene Abdampfzeit auch für höhersiedende Kraftstoffe beibehalten zu können. Die Temperatur des siedendes Wasserbades wird aber von den übrigen Stellen als ausreichend gefunden. Zur Einhaltung⁺⁾ wird vorgeschlagen, als abzudampfende Menge nur 50 ccm zu nehmen. Auch eine höhere Trockentemperatur als 110°C wird empfohlen.

Die Beschaffenheit des Rückstandes muß berücksichtigt werden. Man soll angeben, ob es sich um harzigen Rückstand oder solchen mit öligen Beimengungen handelt. Bei Nachweis einwandfreier Beschaffenheit des Rückstandes könnte eine höhere Rückstandsmenge zugelassen werden als die Lieferbedingungen vorschreiben. Vom RLM (Dr. Dehmlow) wird darauf hingewiesen, daß Kraftstoffe mit hohem Rückstand öligiger Natur soweit mit rückstandsarmem Kraftstoff verdünnt werden, daß der Rückstand des Gemisches den Lieferungsbedingungen entspricht. Dies ist aber unzulässig, wenn der hohe Rückstand ein Harz ist. Auch unter den Harzen ist zwischen mehr und weniger schädlichen zu unterscheiden. Neugebildetes Harz schadet weniger als vorgebildetes.

Eine Milderung der Lieferbedingungen, die von einer Stelle vorgeschlagen und mit der Vieldeutigkeit von Bombentest-Ergebnissen begründet wurde, kann derzeit vom RLM nicht zugelassen werden, da die Lieferbedingungen möglichst scharf sein sollen (Dr. Dehmlow). Es wird auf die große Bedeutung hingewiesen, die bei der praktischen Lagerung von Krackbenzinen Polysulfide hatten, die durch Behandlung mit Natriumplumbitlösung entstanden waren. Bleitetraäthyl kann, wie sich bei der Lagerung olefinischer Kraftstoffe herausstellte, auch als Inhibitor wirken. Dies ist auch theoretisch durchaus verständlich, da ja sogar Sauerstoff auf bestimmte Stoffe inhibierend wirken kann (z.B. bei höheren Drucken). Schwefelkohlenstoff zersetzt Bleiverbindungen auch im Dunkeln. Für die Kontrolle der Peroxydbestimmungen kann das Verfahren von Yule und Wilson nur als Anhaltspunkt dienen, da die danach gefundenen Werte

+) der Zeit

ungenau sind. Die Lagerung in kleinen Behältern ergibt wegen der verhältnismäßig größeren Oberfläche ungünstigere Werte als in großen und ist deshalb für die Beurteilung des Lagerverhaltens vorzuziehen. Werden Lagerungskannen oft geöffnet, so ist mit erhöhter Harzbildung zu rechnen. Zwischen dem Logarithmus der Harzbildungszeit und dem reziproken Wert der Temperatur besteht für Proben mit gleichen Harzgehalten eine geradlinige Beziehung.

Die Zusammensetzung des Ethylfluids schwankt etwas. Frisch geöffnete Gefäße mit Ethylfluid sollten daher stets auf ihren Bleigehalt untersucht werden. Ob aus dem verschiedenen Verhalten gebleiter Benzine Schlüsse auf den BTÄ-Gehalt des Ethylfluids gezogen werden können, ist noch zu prüfen.

Als Erfahrungswert wurde von Travemünde (Dr. Wallner) berichtet, daß ein Kraftstoff mit 20 mg Harzrückstand vor Bombenalterung bereits praktische Schwierigkeiten in Me 109-Maschinen ergab. Versuche in Hechlin mit Zusatz von 60 mg Harz ergaben keine Störungen des Betriebes bei 50 Stundenläufen. In USA waren Benzine mit 120 mg neugebildetem Harz ohne Schwierigkeiten verwendbar.

Die praktische Auswertung der Harzbestimmung beruht auf Erfahrungswerten, die vom Vergasermotor und vom unverbleiten Benzin übernommen worden sind. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß sich Harz im Einlaßsystem nur dann besonders ungünstig auswirkt, wenn die Temperatur dort über dem Taupunkt liegt. Anderenfalls werden harzartige Bestandteile, in Benzin gelöst, in den Verbrennungsraum gelangen und verbrennen. Störungen durch das Harz sind beim Einspritzbetrieb zu erwarten:

- 1) an der Einspritzdüse (es müßte noch geklärt werden, ob es sich bei diesem Vorgang um physikalische oder chemische Rückstandsbildung handelt);
- 2) an den Kolbenringen durch Verkokung und Kolbenringstecken.

Der Begrenzung der zulässigen Harzmenge mit 10 mg wird allgemein zugestimmt. Es wird jedoch empfohlen, Versuche zur genauen Grenzfestlegung der zulässigen Harzmenge bei Einspritzbetrieb durchzuführen.

Zu III: Praktische Lagerung.

Die I.G. (Dr. Ester) gelangt nicht zu einer so schlechten Beurteilung des Bombentestes wie der Vortragende. Wenn ein unverbleites Benzin beim Bombentest schlecht ist, kann man auf schlechtes Lagerungsverhalten schließen, nicht aber bei einem verbleiten hocharomatischen Benzin. So zeigten drei verschiedene verbleite, hocharomatische Kraftstoffe nach zweijähriger Lagerung überhaupt keine Veränderung. Allerdings fand die Lagerung in vollgefüllten Fässern statt, die während der Lagerzeit nicht geöffnet wurden. Bei den praktisch verwendeten Kraftstoffen sind die Bedingungen wohl ungünstiger, da sie viel mit Luft in Berührung kommen; vor allem beim Weg vom Hersteller zum Verbraucher ist mit etwa 10maligem Umfüllen zu rechnen.

Praktische Versuche mit Kraftstoffen, denen Harze (bis zu 40 mg) zugesetzt wurden, sind in Reclin an Einspritzmotoren durchgeführt worden (Lange). Schädliche Wirkungen, wie Ablagerungen, wurden in keinem Falle festgestellt. Allerdings waren die verwendeten Harze wohl nicht identisch mit den natürlich im Kraftstoff gebildeten. Wesentlich für die praktische Auswirkung großer Harzmengen ist ihre Löslichkeit in dem Kraftstoff.

Zu IV: Hemmstoffe.

Auf die Bedeutung natürlicher Hemmstoffe wird hingewiesen. So sind in den Kraftstoffen oft 0,01 bis 0,02 % Phenole oder auch andere Hemmstoffe enthalten, die durchaus vorteilhaft sind. Trotzdem ist eine Änderung der Lieferbedingungen, die diese Hemmstoffe zuließe, nicht vorgesehen. Es könnte vorkommen, daß unter den in Frage kommenden Körperklassen nicht nur Hemmstoffe, sondern auch Beschleuniger sind. Daher wendet man besser Hemmstoffe bekannter Zusammensetzung an (Wifo, Dr. Kiemstedt). Man könnte sich allerdings auch auf den Standpunkt stellen, einen Wettbewerb zwischen natürlichen und zugesetzten Hemmstoffen zuzulassen in der Form, daß die Verbraucher beide Arten von Kraftstoffen

erhalten und dann selbst prüfen, welche besser ist (Rechlin, Dr. Werner).

Die Wasserlöslichkeit der Hemmstoffe darf nicht zu groß sein, da die Kraftstoffe praktisch mit großen Mengen Wasser in Berührung kommen können. Es stehen jedoch genügend Hemmstoffe, besonders stickstoffhaltige, zur Verfügung, die wasserunlöslich sind und auch keine starke Verfärbung des Kraftstoffes verursachen. Eine Verfärbung könnte von den Lieferbedingungen zugelassen werden, wenn sie nachweislich auf den Hemmstoff zurückgeht.

Korrosionsversuche mit inhibierten Kraftstoffen sollten nicht in zu kleinem Maßstabe durchgeführt werden, da Versuche mit kleinen Blechstreifen ein schlechtes Bild geben; besser ist es, die Lagerungskannen nach einiger Lagerzeit aufzuschneiden und zu beobachten. Bei Mischungen von inhibierten Kraftstoffen miteinander ist zu prüfen, inwieweit sich die Hemmstoffe gegenseitig beeinflussen.

Beschlußfassung:

Es sollen Lagerversuche mit inhibierten Kraftstoffen vorgenommen werden, deren Zweck folgender ist:

- 1) Erzielung lagerbeständiger Kraftstoffe durch Zusatz von Hemmstoffen;
- 2) Feststellung der Wirkung der inhibierten Kraftstoffe auf den Tank;
- 3) Feststellung der gegenseitigen Beeinflussung von Hemmstoffen.

Untersuchungsstellen sind Travemünde und Rechlin.

Die zu prüfenden hocharomatischen Kraftstoffe werden von den Herstellern selbst mit Hemmstoffen versehen. Die Menge des Zusatzes soll nicht über 0,01% betragen (der Schalentest 10 mg/100 ccm darf nicht überschritten werden). Der Zusatz erfolgt 1 bis 2 Tage nach Herstellung des Kraftstoffes. Je 200 Ltr. inhibierter und nicht inhibierter Kraftstoffe werden an die Untersuchungsstellen versandt, außerdem 200 Ltr. nicht inhibierter

Kraftstoff an die DVL. Sämtliche Kraftstoffe sind unverbleit zu verschicken. Menge und Art des Hemmstoffes sind dem RLM (Dr. Beyer, GL 5 II) zu treuen Händen so rechtzeitig bekanntzugeben, daß es die Wahl eines anderen Hemmstoffes veranlassen kann, falls verschiedene Stellen denselben Hemmstoff vorgesehen haben. Der letzte Termin für die Versendung ist der 5. Juli 1941.

Das Material für die Versuchsbehälter ist: Eisen, verzinktes Eisen, zementiertes Eisen und ein noch vom RLM bekanntzugebendes Material.

Die Beurteilung der Kraftstoffe erfolgt auf Grund der normalen Laboratoriumsuntersuchung.

Zu V: Sonstige Prüfverfahren.

Zweck der Bauvorschriften ist die einheitliche Anwendung gleicher Verfahren. Abänderungsvorschläge lassen sich nicht ohne weiteres durchführen, meistens werden Ringversuche vorhergehen müssen. An Ringversuchen der Industrie können sich RLM-Stellen nur beteiligen, wenn das RLM davon Kenntnis erhalten hat. Der Personalmangel verhindert die Durchführung einer grossen Zahl von Versuchen.

+ Die Laboratoriumsverfahren sind zu unterscheiden in solche, die der Prüfung auf praktische Eignung dienen sollen.

Für die Probenahme soll, da ein entsprechendes DIN-Blatt noch fehlt, eine RLM-Vorschrift herausgegeben werden.

Dr. Velde gibt an, daß sich H_2SO_4 -Verfahren zur getrennten Bestimmung von Olefinen und Aromaten nicht bewährt haben. Das Kattwinkelreagens versagte besonders bei Anwesenheit grösserer Mengen von sauerstoffhaltigen Verbindungen. Das durch dieses Reagens Herausgelöste wird nicht als "Aromaten", sondern als "Schwefelsäure-Phosphor.Lösliches" (SPL) bezeichnet. Das Verhältnis Säure:Kraftstoff ist 4:1.

Für die Jodzählbestimmung von Primärprodukten wird das Verfahren von Rosenmund und Kuhnhehn empfohlen. Reinxylol ergab nach dem Verfahren von Hanus eine Jodzähl von ca. 7. Es wird

+ die der Herstellungskontrolle und in solche

vorgeschlagen, erstens mit Rücksicht auf die praktische Bedeutung der aus der Jodzahl zu ziehenden Folgerungen (z.B. erforderliche Nachhydrierung nicht entsprechender Benzine) für die Jodzahlbestimmung vorläufig wieder die in BVM 1938 enthaltene Fassung des Hanus-Verfahrens zu verwenden, zweitens zur Behebung praktischer Lieferungsschwierigkeiten infolge Nichteinhaltung der Jodzahl-Möchstgrenze diese zwischenzeitlich aus den Lieferungsbedingungen zu streichen, bis Klarheit geschaffen ist. Dem 1. Vorschlag wird vom RLM zugestimmt, dem zweiten nicht. Die I.G. soll ihre Prüfvorschriften für die Jodzahlbestimmung bekanntgeben, wies jedoch darauf hin, daß sie noch nicht veröffentlichungsreif sind. Für den Vergleich soll auch das Verfahren des Zentralbüros herangezogen werden.

Das eine der beiden Bleibestimmungsverfahren (mittels Trichloressigsäure) von Dr. Widmaier ähnelt im Aufbau dem von Dr. Morghen in der DVL vorgeschlagenen. Auch die verwendete Apparatur ist die gleiche wie in der DVL (DVL-FB 1292). Ob die eine oder die andere Arbeitsweise günstiger ist, wird wohl erst die Zukunft erweisen können.

Beschlußfassung:

Die Fassung der Vorschriften zur Aromatenbestimmung und zur Bombenalterung soll von der DVL geändert werden. Für die Jodzahlbestimmung gilt die Fassung von 1938.

Es sind Ringversuche für die Aromaten- und Jodzahlbestimmung, sowie für die Bombenalterung vorgesehen. Welche Stellen sich hieran beteiligen, wird der DVL vom RLM bekanntgegeben.

Die DVL schlägt den einzelnen Stellen die zu prüfenden Verfahren vor und übernimmt sodann die Versendung der Proben.