

2744-30/5.05-23

Da/Bl

Herrn Dr. Dr. Grimme

Betr.: Analysenmethoden
Vergleichsuntersuchungen beim B.V.

Gelegentlich einer Besprechung mit Herrn Dr. Hammerich am 28.1.41 über Analysenmethoden und über seine Arbeit, welche die analytisch-arithmetische Bestimmung der Research-Oktananzahl von Benzinen der Fischer-Synthese betrifft, wurden von Herrn Vorreiter im dortigen Kraftstofflabor gemeinsame Untersuchungen durchgeführt. Hierzu wurden einige Proben mitgenommen, welche bereits vorher durch die Probenahme des B.V. für das ZENTRALbüro beiderseits einmal untersucht waren.

1.) Dampfdruck

Anal.Nr.	Probe vom	Rheinpreußen unter-		B.V. untersucht	
		1.	2.	1.	2. (gemeinsam)
GB 37	25.11.40	0,63	0,64	0,73	0,72)
A 1	3. 1.41	0,62	0,64	0,77	0,72+)
GB 39	14.12.40	0,68	0,66	0,77	0,74
GB 35	29.10.40	0,64	0,68	0,76	0,75

+) gemeindame Untersuchung in der Rheinpreußen-Apparatur: 0,725

Die gemeinsamen Untersuchungen wurden genau in der Weise durchgeführt, wie es sonst beim B.V. üblich ist. Hierbei wird die Druckkammer, und zwar ohne aufgesetztes Manometer, mit der Flamme direkt bis auf 45° erhitzt. Nach Abkühlen der Kammer bis auf 40°C werden Manometer und Benzinkammer angeschraubt. Eine Korrektur erfolgt dann nicht. Bei uns wird hingegen bei normaler Raumtemperatur das Gerät zusammengesraubt und anhand der Korrektionstabelle die gefundenen Werte korrigiert. Frühere Versuche hatten allerdings gezeigt, daß die Anwendung der Korrektionstabelle, wenn man von der Raumtemperatur ausgeht, keine wesentliche Abweichung davon ergibt, wenn die Druckkammer mit aufgeschraubtem Manometer im Trockenschrank auf 40° vorgewärmt wird, wobei eine Korrektur nicht mehr erforderlich ist. Die geringen Abweichungen können darauf zurückzuführen zu sein, daß das auf 40° vorgewärmte Gerät beim Herausnehmen aus dem

Trockenschrank und bis zum Anschrauben der Benzinkammer um 1 bis 2°C abkühlt. Die viel größeren Abweichungen nach der Arbeitsweise des B.V. können zum Teil auf die Art der Erwärmung zurückzuführen sein, vor allem aber darauf, daß das Manometer mit seinem Luftraum nicht mit erwärmt wird. Es sind beiderseits dahingehende Vergleichsversuche verabredet worden. Daß die Arbeitsweise des B.V. sehr unzuverlässig ist, geht daraus hervor, daß die Abweichungen aus den 1. und 2. gemeinsamen Versuchen wesentlich größer sind als die bei uns bei beiden Untersuchungen gefundenen Abweichungen.

2F Ausflockungspunkt:

Die Genauigkeit dieser Untersuchung ist zwar direkt nicht von großer Bedeutung. Der Ausflockungspunkt kann ja nur einen Hinweis geben, ob die Durchführung der Filtrierbarkeit möglich ist. Die zum Teil erheblichen Abweichungen bei den beiderseitigen Untersuchungen sind darauf zurückzuführen, daß beim B.V. mit Rücksicht auf den anschließend in der gleichen Probe zu ermittelnden Stockpunkt beim Abkühlen nicht gerührt wird, und daß ferner soweit abgekühlt wird, bis eine offensichtliche Trübung eingetreten ist. Bei uns jedoch wird der erste erkennbare Beginn der Ausscheidungen angenommen und um Störungen durch ungleichmäßige Abkühlung zu vermeiden, gerührt. Dafür wird allerdings die Probe nicht zur Bestimmung des Stockpunktes weiterverwendet. Zweifellos ist unsere Untersuchungsweise, wie das von Dr. Hammerich auch zugegeben wurde, genauer. Es empfiehlt sich auch für unsere Verhältnisse, d.h. mit Rücksicht auf den Betrieb, diese strenge Arbeitsweise beizubehalten und die Ergebnisse intern entsprechend zu beurteilen.

Anal-Nr.	Rheinpr.	B.V.	gemeindam n. B.V.-Methode
D 1061	-13,5	-8	-19 °C
D 1035	-30,5	-23	-21,5
D 1098	-23	-20	-22
D 1104	-20	-17	-21,5
D 1140	-19,5	-19	-25,5

Weshalb die Probe D 1061 einen so viel tieferen Ausflockungspunkt zeigt als die beiderseitigen 1. Untersuchung, ergaben, konnte nicht ermittelt werden. Ein Bodensatz war in der Probe jedenfalls nicht vorhanden.

3. Stöckpunkt:

Anal.-Nr.	Rheinpr.	B.V.	gemeinsam nach B.V.-Methode
D 1035	- 26	- 31	- 26
D 1061	- 27	-27	- 30
D 1098	- 25	- 28	- 27
D 1104	- 26	- 30	- 25,5
D 1140	- 28,5	- 33	- 31

Im allgemeinen sind die Ergebnisse aus der gemeinsamen Untersuchung unsern eigenen früheren Werten nähergekommen. Die Arbeitsweise ist beim B.V. grundsätzlich die gleich wie bei uns. Die eigentlich vorgeschriebene genügend langsame Abkühlung wird allerdings ebensowenig wie bei uns, und vermutlich norgendwo, eingehalten. Das dürfte auch wohl die Ursache für die zu großen Abweichungen sein. Ich wies daher darauf hin, daß man bei Dieselmkraftstoffen den Stöckpunkt unter Rühren bestimmen sollte, wobei die um 3 bis 4° von der Praxis abweichenden Werte bei der Beurteilung dann zu berücksichtigen wären. Der dahingehende Stöckpunkt ist im Schreiben an Herrn Dr. Hammerich vom 31. 1. 41 dargelegt.

4. Neutralisationszahl:

Die beiderseitigen Untersuchungen an B.V.-Proben für das Z.B. weichen fast durchweg ganz erheblich voneinander ab. So wurde die Probe D 1140 seinerzeit bei uns mit 0,01 und beim B.V. mit 0,05 gefunden. Die gemeinsame Untersuchung nach der Arbeitsweise des B.V. ergab 0,03. Wenn auch der B.V. nach Verdünnung mit Benzol-Alkohol mit Alkali-blau als Indiktator titriert, während wir nach Verdünnung mit neutralem Benzin mit Phenolphthalein titrieren, so liegt zweifellos die Hauptursache für die Abweichungen darin, daß beim B.V. keine Mikrobürette benutzt wird. Das muß sich natürlich bei so niedrigen Neutralisationszahlen, wie sie unsere Dieselmkraftstoffe aufweise, in solchem Maße auswirken, wie es oben gefunden wurde. Andererseits spielt es bei diesen geringen Werten auch keine Rolle, ob 0,01 oder 0,05 vorliegt. Aber auch bei höheren Neutralisationszahlen erscheint die Verwendung einer Mikrobürette immer richtiger.

5. Jodzahl:

Über die Methode von Rosenmund und Kuhn^henn hatte Herr Dr. Ham^merich Versuchsergebnisse und eingehende Berechnungen vorliegen, wonach sie im Vergleich zu anderen Methoden absolute Werte ergibt, sodaß direkte Schlüsse auf den Olefingehalt gezogen werden können. Die übrigen bekannten Methoden sollen nur relative Werte ergeben. Die bei uns übliche Arbeitsweise, die Methode nach Kaufmann, war in den Vergleichsversuchen nicht mit einbezogen. Ich wies darauf hin, daß bei uns durchgeführte Vergleichsversuche eine recht gute Übereinstimmung zwischen "Kaufmann" und "Rosenmund" und "Kuhn^henn" ergaben. Die Jodzahlen aus den beiderseitigen Untersuchungen der vom B.V. bei uns geprob^ten Grundbenzine stimmen auch meist sehr gut überein. Hin und wieder sind allerdings Abweichungen von bis zu 10 Punkten aufgetreten.

Die Methode von Rosenmund und Kuhn^henn hat offensichtlich den V^orzug, daß sie bedeutend schneller durchzuführen ist als die von Kaufmann. Außerdem wird ebenso wie bei der Methode von Kaufmann Jod erspart, da ebenfalls mit Brom titriert und auf Jod umgerechnet wird.

In seiner bisher noch nicht veröffentlichten Arbeit über die analytisch-arithmetische Bestimmung der Research-Oktan^zahl von Benzinen der Fischer-Synthese hat Dr. Ham^merich ebenfalls nachgewiesen, daß die Jodzahl nach Rosenmund und Kuhn^henn kaum Abweichungen von der Theorie zeigt, daß also die gefürchteten Substitutions-Reaktionen hierbei nicht auftreten und man stets zu eindeutigen Haltepunkt gelangt. Er wies ferner nach, daß man bei Benzinen mit niedriger Jodzahl bei der Olefinbestimmung mittels Pentoxyd-Schwefelsäure stets zu hohe Werte erhält.

6.+Siedeanalyse von Vergaserkraftstoffen:

Bis vor nicht allzulanger Zeit hat der B.V. die ASTM-Methode in unveränderter Form angewendet. Erst durch die V^orschrift des Z.B. ist man wider Willen durch die Anwendung eines korrigierten Thermometers von der eigentlichen Norm abgewichen. Wahrscheinlich ist es darauf zurückzuführen, daß in letzter Zeit die beiderseitigen Siedeanalysen besser übereinstimmen als das früher der Fall war

7. Siedeanalysen von Dieselkraftstoffen:

Der B.V. verfährt streng nach der Vorschrift des S.B., d.h.nach dem Entwurf 2 von Din DVM 3672. Hiernach soll mit Engler-Kolben und dem dazugehörigen Thermometer destilliert werden. Da der Engler-Kolben für die höher siedenden Kraftstoffe etwas knapp bemessen ist, und dadurch häufig die Gefahr des Überlaufens vor dem Siedebeginn besteht, wurde bisher bei uns mit einem 250 cm-Kolben gearbeitet und außerdem mit einem viel längeren Kühlrohr als es dem Normentwurf entspricht. Es wurde die Anregung gegeben, aufgrund unserer schlechten Erfahrungen mit dem Engler-Kolben für Dieselkraftstoffe den Normentwurf zu überprüfen. Auch bei uns soll in einer Versuchsreihe der Übelstand nochmals genau ermittelt werden.

8. Die analytisch-arithmetische Bestimmung der Research-Oktananzahl:

Die von Herrn-Dr. H a m m e r i c h ermittelte Beziehung zwischen analytischen Kenndaten einerseits und der Research-Oktananzahl andererseits soll natürlich nur für Benzine aus der Fischer-Synthese zu treffen, und zwar ausdrücklich nur für Primärprodukte. Sobald andere als gesättigte gradkettige und ungesättigte KWSt auftreten, muß die Methode versagen. Die Versuchsunterlagen zeigen im großen und ganzen recht gute Übereinstimmung zwischen der analytisch ermittelten und motorisch gefundenen OZ. Nach Abschluß der Arbeit, etwa im Sommer 1940, wurden auch weiterhin Benzine aus der Fischer-Synthese auf die Anwendbarkeit des Verfahrens geprüft. Seit einigen Monaten liegen jedoch die analytisch ermittelten Werte ganz deutlich und zwar durchweg tiefer als die motorisch gefundenen Oktananzahlen. Die Abweichungen sind bei Benzinen aus sämtlichen Synthesewerken aufgetreten. Nachdem inzwischen durch die Untersuchung von A.K.-Benzinen als einwandfreiem Primärprodukt diese Abweichungen bestätigt wurden, glaubt Dr. H a m m e r i c h die Ursache in einer Änderung des Katalysators zu sehen. Überhaupt will die Arbeit keineswegs die motorische Prüfung ersetzen. Es ist Dr. Hammerich klar, daß das nicht möglich sein wird. Aber er glaubt, daß man mit dem Verfahren imstande sein wird, wenigstens Änderungen bei der Synthese bzw. Auswirkungen bestimmter Maßnahmen bei der Synthese erkennen zu können.

Im Zusammenhang mit den neuerdings aufgetretenen Abweichungen wies ich darauf hin, daß die beiderseitigen Oktanzahlbestimmungen an Z.B.-Proben ebenfalls seit etwa 1/2 Jahr eine grundsätzliche Änderung aufzeigen. Bis etwa zum August 1940 lagen die B.V.-Werte um 2 - 3 OZ niedriger als die unsrigen. Seit diesem Zeitpunkt liegen jedoch die ^o.V.-Werte um 2 - 3 OZ höher. Dieser Umschwung braucht keineswegs auf eine Untersuchungsstelle, etwa den B.V., zurückzuführen sein; auch bei uns könnte schließlich eine Verschiebung mit dazu beigetragen haben. Trotzdem gibt diese Erscheinung etwas zu denken, sodaß es Dr. Hammerich zweckmäßig erschien, dahingehende Untersuchungen anzustellen um sicher zu gehen, ob seine Abweichungen auch nicht, wenn auch nur zum Teil, auf Verschiebungen bei den motorischen Oktanzahlbestimmungen zurückzuführen sind. Im Zusammenhang damit habe ich Herrn Dr. Hammerich eine Probe Grundbenzin aus der Zeit vor dem August 1940, und zwar GB 26 vom April 1940, zur Verfügung gestellt. Bemerkenswert ist bei der Gegenüberstellung der beiderseitigen Oktanzahlen noch die Beobachtung, daß mit Beginn dieses Jahres offenbar wieder eine gewisse Angleichung erfolgt. Es liegen allerdings nur 5 motorische Untersuchungen bis jetzt vor.

Treibstoffwerk, den 3.1.41.

rez. Dr. Darnefelser

Gr/Ba. den 12.11.39.

Betr.: Untersuchungsmethoden für Vergaserkraftstoffe und Dieselkraftstoffe.

Bei der Besprechung mit Dr. Hammerich, Benzolverband am 9.11.39 wurden folgende Prüfungsmethoden und Mindestanforderungen der Kraftstoffe vereinbart:

1. Vergaser-Kraftstoffe.

Oktanzahl nach der Research-Methode im I.G.-Motor oder CFR-Motor.

Aussehen und Farbe.

Wichte bei 15° soll für Fertigbenzin möglichst unter 0,715 liegen.

Jodzahl nach der Methode von Rosenmund und Kuhnemann. Es soll der Vergleich dieser Jodzahl-Methode mit der Methode nach Kaufmann abgewartet werden, bevor wir uns auf eine bestimmte Methode festlegen.

Dampfdruck nach Reid bei 40°. Der höchstzulässige Wert liegt im Winter bei 0,78, im Sommer bei 0,65 für Fertigbenzin.

Abdampfrückstand bei 110° in der Glasschale unter Aufblasen von Luft. Der Rückstand soll 10 mg nicht überschreiten; nach Möglichkeit soll eine Angabe darüber erfolgen, ob der Rückstand aus Öl oder Harzen besteht.

Oxydationsbombentest bei 70° mit 10% Alkoholzusatz soll nach 4 Stunden keinen Abfall zeigen.

Siedeanalyse nach ASTM. Bei Fertigbenzin sollen bis 100° mindestens 35 % und bis 200° mindestens 95 % übergehen.

Bleigehalt ausgedrückt in ccm Tel/Ltr.

Alkoholgehalt durch Ausschütteln mit Calciumchloridlösung bestimmt.

Wasserwert bei verspritzten Kraftstoffen.

Benzolgehalt nach nicht vereinbarter Methode.

Neutralisationszahl nach Kochen der Probe am Rückflußkühler zwecks Entfernung der Kohlensäure.

Kupfertest Angabe erfolgt nur qualitativ und soll nur Anlauf-farben und Schwarzfärbung unterscheiden.

Flüchtigkeit nach Hammerich. Im Sommer soll diese 22 % nicht überschreiten.

2. Diesel-Kraftstoffe

Flammpunkt im Pensky-Martens-Apparat zur Unterscheidung der Gefahrenklasse 3 und 2. Dieselkraftstoffe der Gefahrenklasse 2 sollen durch einen roten Zettel gekennzeichnet sein.

Aussehen zur Kontrolle des Gehaltes an Verunreinigungen wie Schwefelstoffe oder Wasser.

Unterer Heizwert/kg soll nicht unter 9 700 Cal. liegen.
Wichte bei 15° soll für Fertig-Dieselmkraftstoffe möglichst nicht unter 0,81 liegen.

Stockpunkt im Sommer bei -10° noch fließend entsprechend einem Stockpunkt nach der bisherigen Bestimmungsmethode von ca. -12° im Winter bei -18° noch fließend.

Ausflockungspunkt.

Fltrierfähigkeit nach Hagemann/Mammerich 200ccm sollen in dem neuen Gerät höchstens 60 sek. erfordern bei -5° im Sommer und bei -13° im Winter.

Neutralisationszahl nach der Vorschrift für Schmieröle.

Zinktest 24 Stunden nach der Vorschrift von Hammerich in der Bombe bei 50°: das angewandte Zink soll Raffinadematerial, nicht Elektrolytmaterial sein. Grenzwert der Gewichtsabnahme soll 4 mg +-1 nicht überschreiten.

Aschegehalt nach DVM 3762 soll 0,05 % nicht überschreiten.

Verkokungsneigung nach Hagemann/Hammerich nicht über 2%;
Trennung von Hartaphalt und Koks ist nicht erforderlich.

Schwefelgehalt durch Verbrennung in der Lampe oder in der Bombe nicht über 1 Gew. %.

Cetanzahl im HWA-Motor oder Cetanzahl nach Heinze-Marder.

Viskosität bei 20° im Vogel-Ossag nicht unter 1,1° Engler und nicht über 2° Engler.

Siedeanalyse nach ASTM mit unkorrigiertem Thermometer.

Anilinpunkt nach Diesel-Index.

Mitteilung der ermittelten Analysen erfolgt an das Zentralbüro Berlin und bei Werksproben an die betreffenden Erzeugerwerke. Außerdem wird vereinbart, daß wir eine Durchschrift an den Benzolverband, Bochum, senden.