

000187

Geheim

Deutsche Luftfahrtforschung

Forschungsbericht Nr. 893/3

Rückstandsbildung von bleihaltigen Kraftstoffen

O. Widmaier

Verfaßt bei

Forschungsinstitut für Kraftfahrwesen und Fahrzeugmotoren
an der Technischen Hochschule

Stuttgart

Zentrale für wissenschaftliches Berichtswesen bei
der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt e. V.,
Berlin-Adlershof. Fernruf 63 82 11

42

000188

Dieser Bericht ist geheim zu behandeln.
Wer diese Geheimhaltungspflicht verletzt,
setzt sich der Gefahr strafrechtlicher Ver-
folgung und schwerer Bestrafung aus.
Panzerverschluß erforderlich!

000189

Rückstandsbildung von bleihaltigen Kraftstoffen.

Bericht aus dem

Forschungsinstitut für Kraftfahrwesen und Fahrzeug-
motoren an der Technischen Hochschule Stuttgart

Institutsleiter:



W. Kann

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Rahmen des
Forschungsprogrammes des

Reichsluftfahrtministeriums

durchgeführt.

Das Forschungsinstitut für Kraftfahrwesen und Fahrzeug-
motoren an der Technischen Hochschule Stuttgart dankt an
dieser Stelle dem Herrn Reichsluftfahrtminister für die
zur Durchführung der Forschungsaufgabe gegebene Unter-
stützung.

"Rückstandsbildung von bleihaltigen Kraftstoffen".Uebersicht:

An zwei handelsüblichen, bleitetraäthylhaltigen Kraftstoffen wurde die Einwirkung von Lichtstrahlen untersucht und gefunden, dass die dadurch entstandene Rückstandsbildung bei den untersuchten Kraftstoffen unter gleichen Bedingungen mengenmäßig verschieden war. Es konnte weiter die Feststellung gemacht werden, dass bei Rückständen bis zu 107 mg bzw. 122 mg aus 400 cm³ Kraftstoff kein Einfluss auf die Klopfbarkeit ausgedrückt wird.

Gliederung:

- I. Bisherige Erkenntnisse und Ziel der Versuche.
- II. Physiko-chemische Eigenschaften der zu untersuchenden Kraftstoffe.
- III. Versuchsdurchführung über die Einwirkung von Lichtstrahlen auf Bleibenzine.
- IV. Zulässiger Gehalt an Äthylfluid in Flugmotorenkraftstoffen.
 - 1.) Rückstandsbildung von Bleibenzin durch künstliche Belichtung,
 - 2.) Abhängigkeit der Rückstandsmenge von der Belichtungszeit,
 - 3.) Abhängigkeit der Rückstandsmenge vom Bleigehalt bei Flugmotorenkraftstoffen.
- V. Zusammenfassung.

Der Bericht umfasst:

14 Seiten mit
2 Abbildungen und
5 Zahlentafeln

Abteilungsleiter:

P. Rieker

P. Rieker

Bearbeiter:

O. Widmaier

O. Widmaier

Stuttgart, den 18. Januar 1939

Er.

I. Bisherige Erkenntnisse und Ziel der Versuche.

Obwohl Aethylfluid die Klopfestigkeit von Kraftstoffen zum Teil stark erhöht und dadurch bis heute noch als unentbehrliches Zusatzmittel für Flugmotorenkraftstoffe gilt, sind auch schädliche Wirkungen bekannt. Z.B. konnte oft festgestellt werden, dass beim Ausbau eines Flugmotors der Kolbenboden und Zylinderkopf nach einigen Stunden eine klebrige Flüssigkeit aus den Poren der Legierung ausscheidet, die nach etwa einem Tag in einer weissen bis gelben Masse auskristallisiert. Die Analyse ergab, dass es sich hier hauptsächlich um ein Bleisalz handelt, das schwanghaftig eine Zerstörung des Legierungwerkstoffes hervorruft. Eine weitere schädliche Wirkung ist die Ausflockung eines bleihaltigen Rückstandes, die besonders durch Lichtstrahlen gefördert wird.

Das Ziel der Versuche soll sein, die durch Lichtstrahlen hervorgerufene Ausflockung bei Bleibenzinen einer näheren Betrachtung zu unterziehen. Dabei soll vor allem geklärt werden, ob die Rückstandsbildung bei zwei handelsüblichen Bleibenzinen immer in gleichen Mass auftritt oder ob der Grundkraftstoff einen Einfluss ausübt. Weiter soll festgestellt werden, ob die den Grundkraftstoffen beigefügte Menge an Aethylfluid herabgesetzt werden kann, da durch möglichst wenig Aethylfluid die grösste Oktanzahlsteigerung erreicht wird.

II. Physiko-chemische Eigenschaften der zu untersuchenden Kraftstoffe.

Die für die Versuchsdurchführung bestimmten Kraftstoffe bezeichnet mit "Bleibenzin 1" und "Bleibenzin 2"- besitzen die in Zahlentafel 1 zusammengestellten physiko-chemischen Eigenschaften.

III. Versuchsdurchführung über die Einwirkung von Lichtstrahlen auf Bleibenzine".

Die mit "Bleibenzin 1" und "Bleibenzin 2" bezeichneten Kraftstoffe wurden in Glasflaschen zu Proben von 400 cm³ abgefüllt und der künstlichen Beleuchtung einer Quarzlampe ausgesetzt. Die Belichtungszeiten der einzelnen Proben wurden für beide Kraftstoffe zwischen 1 Stunde und 240 Stunden festgelegt. Die entstandenen Rückstände wurden mengenmässig erfasst und der

darin vorhandene Bleigehalt bestimmt.

IV. Zulässiger Gehalt an Aethylfluid in Flugmotorenkraftstoffen¹⁾.

Bekanntlich wird die Klopfestigkeit von Kraftstoffen durch geringsten Zusatz von Aethylfluid gesteigert; die Oktanzahl nimmt aber nicht verhältnismässig der beigemischten Menge Aethylfluid zu, sondern erreicht schon bei etwa 0,15 Vol. v. H. Aethylfluid ihren Höchstwert. Da Aethylfluid einmal sehr giftig ist und ausserdem Schäden am Motor hervorrufen kann, ist es von Wichtigkeit, nur soviel Bleitetraethyl dem Grundkraftstoff zuzumischen, dass wohl eine wesentliche Oktanzahlsteigerung aber niemals eine baldige Ausflockung eintritt. Die folgenden Versuchsergebnisse zeigen, dass entweder zuviel Bleitetraethyl den beiden Bleibenzinen zugemischt ist, oder dass der im Kraftstoff enthaltene Schwefel durch Bleitionen gebunden und dadurch das noch vorhandene Bleitetraethyl wirksamer wird. So fand M. S. Komski¹⁾, dass geringe Mengen von Schwefel die Bleiempfindlichkeit von Kraftstoffen abschwächen, da Bleitetraethyl dadurch nur noch eine stark verminderte Wirksamkeit besitzt.

1.) Rückstandsabildung von Bleibenzin durch künstliche Belichtung.

Im FB 897/1 wurden Versuche beschrieben, die den Nachteil der mit Aethylfluid versetzten Kraftstoffe zum Ausdruck brachten. Damals wurden 5 Kraftstoffproben mit verschiedenen Aethylfluidzusätzen dem Tageslicht ausgesetzt und die jeweils auftretende Rückstandsmenge bestimmt. Das Ergebnis war:

1. Mit der Belichtungszeit nimmt die Rückstandsabildung zu.
2. Mit der Aethylfluidmenge nimmt die Rückstandsabildung durch Einwirkung von Lichtstrahlen ebenfalls zu.
3. Bei geringem Aethylfluidzusatz werden grosse Oktanzahlsteigerungen erreicht.
4. Nach längerer Belichtungszeit werden so grosse Rückstandsmengen gebildet, dass bei sämtlichen Proben die Oktanzahl des Grundbenzins erreicht wird.

¹⁾ Petrol. Ind. 1937, Nr. 7, S. 3844

Um nun die Rückstandsbildung bei Äthylfluidhaltigen Kraftstoffen zu beschleunigen, wurde eine Versuchsreihe bei zwei handelsüblichen Bleibenzinen mit Hilfe künstlicher Belichtung durchgeführt. Aus der Zahlentafel 2 geht hervor, dass bei "Bleibenzin 1" die Oktanzahl in nicht eindeutiger Masse von der Rückstandsbildung abhängig ist. Bis zu einer Rückstandsmenge von 107,1 mg je 400 cm³ Kraftstoff ist praktisch noch keine Erniedrigung der Oktanzahl festzustellen, da diese immer noch 85,7 beträgt gegenüber 86,7 des ursprünglichen Kraftstoffes. Bei Rückständen von 122 bis 220,6 mg je 400 ccm Kraftstoff ist eine Oktanzahlerniedrigung von etwa zwei Einheiten zu verzeichnen, was als sehr gering anzusehen ist. Erst bei einer Abscheidung von 303,6 mg je 400 ccm sinkt die Oktanzahl auf 81,6. Die grösste Abscheidung von "Bleibenzin 1" wurde bei einer Belichtungszeit von 206 bzw. 240 Stunden erhalten, wobei der Rückstand 387,3 bzw. 381,8 mg betrug (Abb. 1). Nach 250 Stunden Belichtung wurde keine Steigerung des Rückstandes mehr erhalten, der Rückstand war 383,8 mg, also praktisch gleich der mit 206 Stunden belichteten Probe. Dabei war die Oktanzahl immer noch 75,0. Das mit Brom versetzte "Bleibenzin 1" -also das Grundbenzin- ergibt die Oktanzahl 69,6 und die dabei erhaltene Abscheidung beträgt 567,7 mg/400 ccm. Diese Abscheidungszahl darf aber nicht mit den oben angegebenen Rückstandszahlen verglichen werden, da es sich dabei um den Gehalt an Bleibromid und Spuren von Brom handelt. Der in den einzelnen Rückständen vorhandene Bleigehalt wird deshalb später bestimmt, um die Versuchsergebnisse miteinander vergleichen zu können. Auch die Grundoktanzahl von 69,6 muss etwas höher angenommen werden, da das im Kraftstoff noch vorhandene Brom eine geringe Erniedrigung hervorruft.

Die gleichen Abscheidungsversuche wurden mit "Bleibenzin 2" durchgeführt. Wie aus Zahlentafel 3 und Abb. 2 hervorgeht, wurden hier durchweg höhere Abscheidungen erhalten. Bis zu einer Abscheidung von 122,5 mg je 400 ccm Kraftstoff war keine Oktanzahlerniedrigung zu beobachten. Bei 412,9 mg war die Oktanzahl des "Bleibenzin 2" immer noch 75,6. Das mit Brom gefüllte "Bleibenzin 2" ergab eine Abscheidung von 601,6 mg und die Oktanzahl 68,2. Auch hier muss die Oktanzahl wegen des im Kraftstoff enthaltenen Broms etwas höher angenommen werden. Bei Betrachtung der Abb. 1 und 2

ist zu sehen, dass die Rückstandsbildung der "Bleibenzine 1. u. 2." zuerst stark ansteigt, um nach gewisser Belichtungszeit gleich zu bleiben.

2.) Abhängigkeit der Rückstandsmenge von der Belichtungszeit.

Das "Bleibenzin 1." scheidet nach 1,5 Stunden Belichtungszeit 17,6 mg Rückstand ab (Zahlentafel 2 und Abb. 1). Dieser Rückstand nimmt dann bis zu etwa 300 mg gleichmässig zu, um dann bei erheblich langen Belichtungszeiten - nämlich bis 206 Stunden - den Höchstwert von 383,3 mg anzunehmen.

Die bei Bleibenzin 2." erhaltenen Rückstandswerte liegen für die entsprechenden Belichtungszeiten höher. So wurde nach 1,5 Stunden ein Rückstand von 18,3 mg erreicht (Zahlentafel 3, Abb. 2). Dieser Rückstand nahm jetzt bis zu 400 mg gleichmässig zu, um nach 240 Stunden den Höchstwert von 452 mg zu erreichen.

Aus diesen Versuchsergebnissen ist eindeutig zu ersehen, dass das "Bleibenzin 2." lichtempfindlicher ist als das "Bleibenzin 1.". Allerdings ist die vollständige Abscheidung bei "Bleibenzin 2." erst nach 240 Stunden beendet, während das bei "Bleibenzin 1." schon nach 206 Stunden der Fall ist. Die Zahlentafeln 4 und 5 zeigen aber auch, dass das "Bleibenzin 1." nach 240 Stunden Belichtungszeit etwa noch 21 v.H. des Gesamtbleitetraäthylgehaltes enthält, während beim "Bleibenzin 2." bei der gleichen Belichtungszeit nur noch etwa 8 v.H. Bleitetraäthyl vorhanden sind.

Der Beweis für die unterschiedliche Lichtempfindlichkeit muss noch erbracht werden. Versuche in dieser Richtung sind bereits im Gange.

3.) Abhängigkeit der Rückstandsmenge vom Bleigehalt bei Flugmotorenkraftstoffen.

Zur Bestimmung des Bleigehaltes bei den durch künstliche Lichteinwirkung gebildeten Rückstandsproben wird das im Rückstand enthaltene Blei und das in der Flüssigkeit noch vorhandene Blei als Bleichromat bestimmt. Die Summe der

so erhaltenen Werte muss gleich dem Bleichromatwert sein, der vom ursprünglichen (ohne Lichteinwirkung) Bleibenzin erhalten wird.

Zu diesem Zweck werden einzelne Kraftstoffproben verschieden lang dem Lichte einer Quarzlampe ausgesetzt. Der so erhaltene Rückstand wird abfiltriert und das darin enthaltene Blei als Bleichromat bestimmt. In derselben Weise wird das in der Kraftstoffprobe noch vorhandene Blei festgestellt. Bei einem aus "Bleibenzin 1" gebildeten Rückstand von 57,5 mg wurde ein Bleichromatgehalt von 62,2 mg erhalten.

Das Verhältnis des als Bleichromat bestimmten Rückstandes zum eigentlichen Rückstand ist also: $62,2 : 57,5 = 1,1$. Das im Filtrat noch vorhandene Blei wird ebenfalls als Bleichromat gefällt und gibt 453 mg. Sodann wurde der Bleigehalt des frischen "Bleibenzin 1" festgestellt und dabei 534,5 mg Bleichromat gefunden. Dieser Wert stimmt etwa mit dem überein, den man durch Addition der Zahlen 62,2 und 453 mg erhält. Eine zweite Bestimmung ergab folgende Werte:

abfiltrierter Niederschlag	114,7 mg
Niederschlag als Bleichromat bestimmt	125,8 "
Blei im Filtrat als Bleichromat bestimmt	453 "
Blei im "Bleibenzin 1" als Bleichromat bestimmt	534,5 "

Aus diesen Werten ist deutlich zu sehen, dass eine Übereinstimmung vorhanden ist. Die Verhältniszahl von Niederschlag ist hier ebenfalls etwa 1,1; allerdings muss gesagt werden, dass in dem durch Belichtung gebildeten Rückstand, hauptsächlich wenn es sich um grosse Rückstandsmengen handelt, ein grösserer Anteil an Harz sein kann, so dass hier eine gewisse Fehlergrenze auftritt. Um bei den einzelnen Belichtungsproben Vergleiche mit dem als Bleichromat gefällten Bleitetraäthyl des "Bleibenzin 1" ziehen zu können, werden sämtliche Werte mit 1,1 multipliziert, da so der etwaige Bleichromatwert erhalten wird. Die Ergebnisse sind in Zahlentafel 4 zusammengestellt. Es zeigt sich, dass trotz langer Belichtung der Kraftstoffproben die Bleitionen nicht restlos ausgeflockt werden. Nach 240 stündiger Belichtungszeit beim "Bleibenzin 1" sind noch etwa 21,4 v.H. der ursprünglichen Menge Äthylfluid im Filtrat.

000193

Bei "Bleibenzin 2" wird ebenfalls der jeweilige Bleirückstand als Bleichromat bestimmt, um so wieder zu der Verhältniszahl zu gelangen. Dabei wurden folgende Werte erhalten:

	1. Bestimmung	2. Bestimmung
Abfiltrierter Niederschlag	47,2	152,5
Niederschlag als Bleichromat bestimmt	54,4	178,4
Blei im Filtrat als $Pb \cdot Cr \cdot O_4$ bestimmt	486	398
Blei im "Bleibenzin 2" als $Pb \cdot Cr \cdot O_4$ bestimmt	562	562

Hieraus kann aus beiden Bestimmungen die Verhältniszahl

Niederschlag als $Pb \cdot Cr \cdot O_4$ bestimmt

Abfiltrierter Niederschlag

mit rund 1,15 berechnet werden. Zahlentafel 5 zeigt eine Zusammenstellung der als Bleichromat bestimmten Belichtungsrückstände und des im Filtrat noch vorhandenen Bleianteils. Auch hier ist zu sehen, dass trotz 240stündiger Belichtung 7,5 v.H. des ursprünglichen Aethylfluids im Kraftstoff noch vorhanden sind.

Zusammenfassung:

Durch den Einfluss von Lichtstrahlen werden bei "Bleibenzin 1" und "Bleibenzin 2" erhebliche Rückstände erzeugt. Diese Rückstände rühren von dem im Kraftstoff enthaltenen $Pb (C_2 H_5)_4$ her und sind bei zwei handelsüblichen Bleibenzinen mengenmäßig verschieden. Die endgültige Klärung dieser Verschiedenheit muss noch abgewartet werden. Es sind darüber bereits Versuche im Gange.

Die Abscheidungsversuche haben weiter ergeben, dass trotz z.Tl. erheblicher Rückstände fast keine Oktanzahlerniedrigung eintrat. Es kann deshalb gesagt werden, dass entweder bei beiden Kraftstoffen zuviel Bleitetraäthyl zugesetzt war, oder dass irgendwelche Hemmstoffe durch die Lichtstrahlen abgeschieden wurden und dadurch das noch in geringen Mengen vorhandene Bleitetraäthyl wirksam wurde. Auch hierüber werden Versuche unternommen.

	Bleibensin 1	Bleibensin 2
Aussehen:	blau gefärbt	blau gefärbt
wasserlösliche Bestandteile	0	0
Dichte bei 20°C (g/cm ³)	0,7578	0,738
Brechungszahl bei 20°C	1,4270	1,4200
Harzgehalt mg/110 cm ³ (in der Glasschale) bei 110°C	3,4	1,5
" " " 220°C	1,0	0,8
Heißwert Gal/Kg		
oberer:	10810	10860
unterer:	12270	10374
Dampfdruck nach Reid bei 38°C (atm):	0,59	0,33
Dimethylaulfatzahl:	16,8	17,6
Anilinpunkt °C:	43	49,5

Zahlentafel 1

Physiko-chemische Eigenschaften der untersuchten
Kraftstoffe.

000194

- 9 -

Probe Nr.	Belichtungszeit in Stdn.	Abscheid. mg bei 400 am ² Kraftstoff	Aussehen des Kraftstoffes nach Abscheid.	Oktan-zahl
1	0	0	blau	86.7
1	1.5	17.6	"	86.5
2	2	21.1	"	86.7
3	3	29.4	"	86.0
4	5	29.4	"	85.9
5	6	45.2	"	85.7
6	9	56.2	"	85.5
7	11	92.1	"	86.6
8	12	107.1	"	85.7
9	21	122	"	84.8
10	23.5	154.6	hellblau	82.8
11	47	220.6	schwachblau	82.8
12	57	289.8	"	81.6
13	78	307.6	gelblich	81.6
14	182	381.6	farblos	75.6
15	206	385.2	"	75.0
16	240	381.6	"	75.0
17	250	382.8	"	75.0
18	mit Br ₂ gefüllt	567.7	gelblich (durch Brom)	69.6

Zahlentafel 2

Rückstandsbildung bei "Blei-Benzin 1".

Probe Nr.	Belicht. Zeit in Stdn.	Abscheid. mg bei 400 cm ³ Kraftstoff	Aussehen des Kraftstoffes nach Abscheid.	Ordnungszahl
	0	0	blau	86.7
1	1.5	18.3	"	86.6
2	2	36.3	"	86.6
3	3	44.3	"	86.3
4	5	52.9	"	86.0
5	6	71.0	hellblau	86.7
6	9	99.2	"	86.2
7	11	122.5	schwachblau	85.8
8	12	130.2	blauer Schimmer	84.5
9	21	149.5	gelblich	84.4
10	28.5	225.0	"	82.8
11	47	313.6	"	81.1
12	57	365.2	"	79.6
13	73	412.9	farblos	75.6
14	96	432.7	"	75.7
15	110	444	"	75.0
16	140	450	"	75.0
17	200	445	"	75.0
18	240	452	"	75
19	mit Br ₂ gefällt	601.6	"	68.2

Zahlentafel 3

Rückstandsbildung bei "Eieibenzin 2".

000195

- 11 -

Probe Nr.	Abscheid. mg bei 400 cm ³ Kraft- stoff	Rückstand als Pb Cr O ₄ mg	Im Filtrat zurückgebliebenes als Pb Cr O ₄ mg	zurückgebliebenes Pb (O ₂ H ₅) ₄ bestimmt in Teilen v. H. des Gesamtblei- gehalts
1	17.6	19.4	515.1	96.4
2	21.1	23.2	511.3	95.7
3	29.4	32.3	502.2	94.0
4	39.4	43.3	491.2	91.9
5	45.2	49.7	484.8	90.7
6	56.5	62.1	472.4	88.4
7	92.1	101.3	433.2	81.1
8	107.1	117.8	416.7	78.0
9	122	134.2	400.3	74.9
10	154.6	170.1	364.4	68.2
11	220.6	242.7	291.8	54.6
12	289.8	318.8	216.7	40.6
13	303.6	334	200.5	37.5
14	381.6	419.8	114.7	21.5
15	383.3	421.6	112.9	21.1
16	381.8	420.0	114.5	21.4

Zahlentafel 4

Rückstandsbildung bei "Bleibenzin 1°" ausgedrückt
in Anteilen Bleichromat.

Probe Abscheid. mg Rückstand in Filtrat zurückgebliebenes
 Nr. bei 400cm² Kraftstoff als Pb Cr O₄ als Pb Cr O₄ bestimmt in Teilen
 v. H. d. Gesamtblei-
 gehalts

1	18.5	21.1	540.9	96.7
2	36.3	41.8	520.2	92.6
3	44.3	51.0	511.0	90.9
4	52.9	60.8	501.2	89.2
5	71.0	81.7	480.3	85.5
6	99.2	114.1	447.9	79.7
7	122.5	141.0	421.0	74.9
8	130.2	149.7	412.3	73.4
9	149.5	171.9	390.1	69.4
10	225.0	258.8	303.2	54.0
11	313.6	360.6	201.4	35.8
12	365.2	420.0	142.0	25.7
13	412.9	474.8	87.2	15.5
14	432.7	479.6	82.4	14.7
15	444.0	510.6	51.4	9.1
16	450.0	517.5	44.6	7.9
17	445.0	511.7	50.3	8.9
18	452.0	519.8	42.2	7.5

Zahlentafel 5

Rückstandsbildung bei "Bleibenzin 2" ausgedrückt
 in Anteilen Bleichromat.

000196

- 15 -

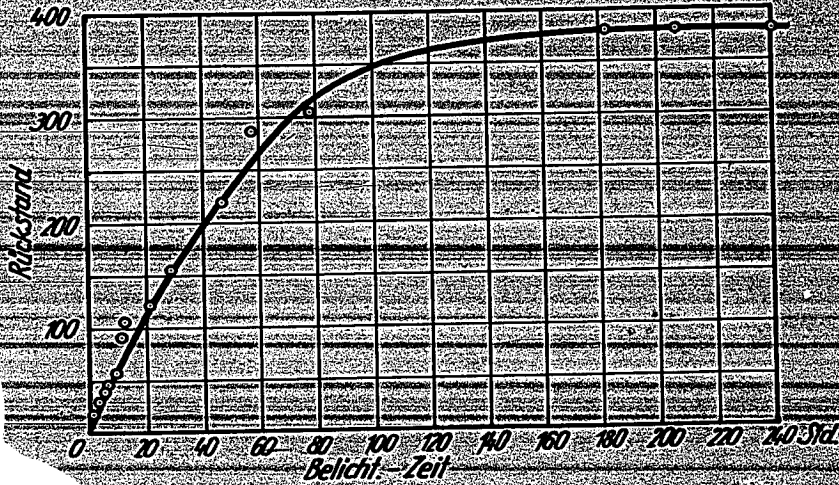


Abb. 1

Rückstandsbildung von "Bleibenzin 1"
in Abhängigkeit von der Belichtungszeit.

000197

81100

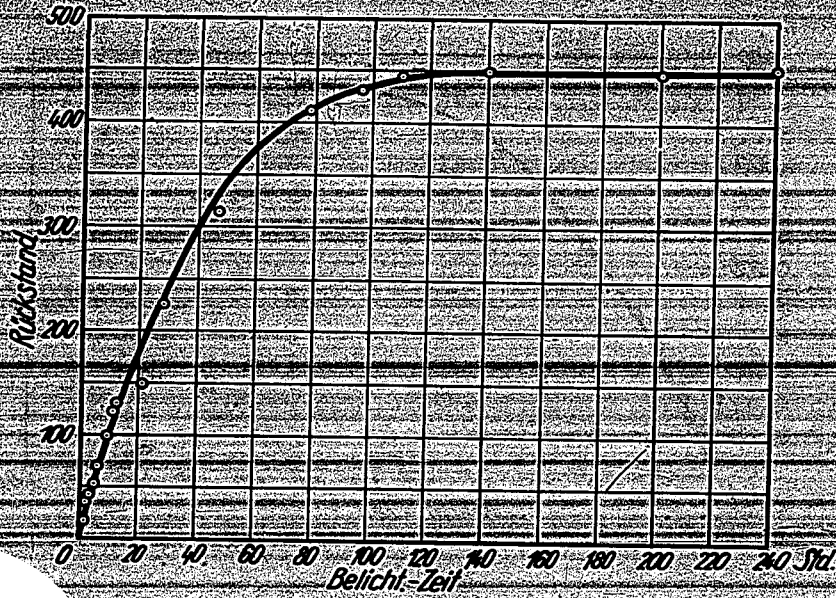


Abb. 2

Rückstandsbildung von "Bleibenzin 2"
in Abhängigkeit von der Belichtungszeit.