

fähigkeit gegen Oxydation, Zersetzung, Wasseraufnahme, Säurefreiheit u. dgl.). Mit diesen, die in das Gebiet der reinen Chemie fallen, hat sich der vorliegende Vortrag nicht zu befassen. Er behandelt vielmehr bewußt nur die zweite, mindestens ebenso wichtige Gruppe, die „Tragfähigkeits-Faktoren“, d. h. diejenigen Elemente, auf denen die eigentliche Schmierfähigkeit beruht.

Das alte Sprichwort: „Wer gut schmiert, der gut fährt“ behält in der neuzeitlichen wissenschaftlichen Schmiertechnik noch immer seinen Wert. Es darf aber nicht so ausgelegt werden, daß „gut schmieren“ mit „überreichlich schmieren“ gleichgesetzt wird. Bei sehr vielen Schmiervorgängen leiden wir unter der Tatsache, daß die an der eigentlichen Tragstelle benötigte, mengenmäßig sehr geringe Ölmenge von einem Riesenaufwand von umhergeschleudertem Öl begleitet wird und dieses selbst oft nur zu einem kleinen Teil an der Kühlwirkung teilnimmt (Tauchschmierung bei Zahnrädern!). Eine sorgfältig bemessene „dosierte“ Schmierung mit Frischöl, an die richtige Stelle herangebracht, kann ebenso wirkungsvoll sein.

Ebensowenig ist die Tatsache, daß die „besten“ Öle meistens auch die teuersten sind, dahin umzudeuten, daß

die teuersten Öle — für den betreffenden Verwendungszweck gesehen — unbedingt die „besten“, also unentbehrlich sein müssen. Bei sorgfältiger Beachtung der Regeln der wissenschaftlichen Schmiertheorie unterliegt es keinem Zweifel, daß vielfach leichtere Spindelöle oder ähnliche Sorten praktisch erfolgreich eingesetzt werden können.

In Wirklichkeit kann man mit jedem Stoff flüssiger (oder gar gasförmiger) Natur schmieren, der benetzt, also haftfähig ist: Öl, Wasser, Milch, Zuckerlösung usw., sofern nur die „Tragfaktoren“ richtig kombiniert werden. Da wir nun schon bei der synthetischen Herstellung der Öle aus heimischen Rohstoffen stehen: Wäre es eine Utopie, zu erwarten, daß es dem Forschungsgeist unserer Physiker und Chemiker gelingen sollte, den synthetischen Schmierstoff — wandelbar in seinen Eigenschaften etwa wie andere Kunststoffe — durch konstruktiven Aufbau auf Ölbasis oder anderen Kohlenwasserstoffgruppen so zu entwickeln, daß wir nicht mehr allein von den naturgegebenen Ölartern und ihren Erbkrankheiten abhängig bleiben? Niemand würde das freudiger begrüßen als der Ingenieur! Er würde dann aufhören, dem Begriff „Schmierstoff“ so oft mit Minderwertigkeitsgefühlen entgegenzutreten. [A. 90.]

Über das Verhalten von Dieselkraftstoffen verschiedener Herkunft in Gemischen*)

Von Prof. Dr. habil. R. HEINZE und Dr.-Ing. habil. M. MARDER

Institut für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin

Eingeg. 10. Juni 1937

A. Die heutigen Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Mineralöle verschiedener Herkunft und der aus ihnen hergestellten Gemische.

Es ist allgemein bekannt, daß sich manche physikalische Konstanten, z. B. die Dichte, die Refraktion und der Parachor¹⁾ von Gemischen aus Mineralölen (2), gleich welcher Herkunft, additiv aus den für die Gemischteilnehmer gemessenen Werten errechnen lassen. Die Zähigkeit von Mineralölgemischen ist insofern aus der Mischungsregel errechenbar, als sich die sog. W-Werte in gewissen Grenzen additiv verhalten (3). Unter W-Wert ist dabei der Ausdruck

$$W = \log \log (V + 0,8)$$

zu verstehen, in dem V die kinematische Zähigkeit in Zentistokes bedeutet. Unter Verwendung der W-Werte ist es deshalb auch möglich, die Viskosität von Mineralölgemischen aus der der Mischungsteilnehmer abzuleiten. Ebenso wurde von G. D. Boerlage u. J. J. Broeze (4) bei Gemischen aus Dieselkraftstoffen festgestellt, daß die i. allg. in Cetenzahlen²⁾ ausgedrückte Zündwilligkeit als additiv zu betrachten ist.

Bei mehreren anderen analytischen Konstanten wurden dagegen in vielen Fällen wesentliche Abweichungen von den nach der Mischungsregel abgeleiteten Werten gefunden, ohne daß bisher eine allgemeine Untersuchung der ge-

legentlich auftretenden Unstimmigkeiten vorgenommen wurde.

Im Hinblick auf die sehr unterschiedliche motorische Eignung der aus heimischen Rohstoffen gewonnenen Dieselkraftstoffe erscheint es jedoch bedeutungsvoll, das Verhalten der aus verschiedenen Rohstoffen und auf verschiedenen Wegen gewonnenen Dieselkraftstoffe in ihren Gemischen zu kennen; denn in vielen Fällen wird es unvermeidlich oder sogar notwendig sein, Gemische aus Kraftstoffen verschiedener Herkunft im Dieselmotor zu fahren. Z. B. werden solche Gemische stets dann erhalten, wenn Kraftstoffe verschiedener Herkunft nacheinander getankt werden. Besonders wichtig ist dabei das Auftreten etwaiger Ausscheidungen im Tank und im Kraftstofffilter (Asphaltbildung) oder im Zylinder (Verkokungsneigung). In der vorliegenden Arbeit wurden deshalb die analytischen und motorischen Daten einer Anzahl von Dieselkraftstoffen verschiedener Herkunft und Aufarbeitungsweise sowie verschiedenen Raffinationsgrades in ihren Gemischen einer näheren Untersuchung unterzogen. Im Gegensatz zu einer anderen, gleichzeitig ausgeführten Arbeit, die sich mit der Lagerfähigkeit von Dieselkraftstoffen befaßte und über die bereits im Schrifttum berichtet wurde (5), wurden die Kraftstoffe und Kraftstoffgemische in der vorliegenden Arbeit unmittelbar nach der Anlieferung bzw. nach dem Ansetzen der Mischungen untersucht.

B. Über die analytischen und motorischen Daten von Erdöl- und Braunkohlendieselkraftstoffen allein und in Gemischen.

Folgende Dieselkraftstoffe wurden zu den Untersuchungen herangezogen:

- 1.—3. Braunkohlendieselkraftstoffe (aus Rolleofen- und Geissenofenteer).
4. Durch Schwelung von Braunkohlen und anschließende Druckwärmespaltung hergestelltes, nicht raffiniertes Öl.
5. Nicht raffiniertes Braunkohlenteeröl (aus Geissenofenteer).
6. Erdöldieselkraftstoff (Deutschland).
7. Durch Druckwärmespaltung hergestellter Erdöldieselkraftstoff (Deutschland).

*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 50. Hauptversammlung des VDCh in Frankfurt (Main) am 9. Juli 1937.

¹⁾ Der Parachor (1) ist eine temperaturunabhängige physikalische Konstante, die sich aus der Dichte d und der Oberflächenspannung σ in der folgenden Weise zusammensetzt:

$$p = \frac{1}{d} \cdot \sigma^{1/4}$$

²⁾ Die Cetenzahl gibt das Mischungsverhältnis an Ceten eines Gemisches aus Ceten und α -Methylnaphthalin an, das dieselbe Zündwilligkeit wie der zu untersuchende Kraftstoff besitzt. Ceten und α -Methylnaphthalin sind leicht- bzw. schwerzündende Kohlenwasserstoffe, die als Eichkraftstoffe zurzeit verwendet werden.

8. Erdöldieseldieselkraftstoff (Nordamerika).
9. Durch Druckwärmespaltung hergestellter Erdöldieseldieselkraftstoff (Nordamerika).
10. Erdöldieseldieselkraftstoff (Iran).
11. Erdöldieseldieselkraftstoff (Kalifornien).
12. Paraffinischer Dieseldieselkraftstoff.

Mit den genannten Kraftstoffen 1—12 wurden die Mischungen 13—50 angesetzt:

Mischungen 13—15: Je zwei der Braunkohlenkraftstoffe 1—3 wurden miteinander im Volumenverhältnis 1:1 gemischt.

Mischungen 16—50: Jeder der Braunkohlenkraftstoffe 1—3 und der Braunkohlenteeröle 4—5 wurde mit jedem der Dieseldieselkraftstoffe 5—12 im Volumenverhältnis 1:1 gemischt.

Sowohl von den Ausgangskraftstoffen 1—12 als auch von den mit ihnen hergestellten Gemischen wurde eine Anzahl analytischer und motorischer Daten ermittelt. Die Analysenwerte aller Kraftstoffe und Kraftstoffgemische sind der Übersicht halber in den Tabellen 1—5 wiedergegeben, die sämtlich in der gleichen Weise angeordnet sind:

Die 1. Horizontale enthält die Analysenwerte der Braunkohlenteeröle 1—5, die 1. Vertikale die für die Kraftstoffe 2—12 gemessenen Werte. Die innerhalb des Rechtecks eingezeichneten Werte geben die jeweiligen Daten der Mischungen wieder. Die jeder Mischung zugehörigen Komponenten sind die auf der 1. Horizontalen und der 1. Vertikalen angegebenen Ausgangsöle. Bei allen Mischungen werden sowohl die gemessenen als auch die errechneten Analysenwerte eingezeichnet.

Beispiel: Die Mischungsteilnehmer des Gemisches 25 sind die Kraftstoffe 2 und 8 (siehe Tabelle 1—5).

I. Die Dichte von Gemischen aus Dieseldieselkraftstoffen.

Die Dichte der Ausgangskraftstoffe und der Gemischkraftstoffe wurde in Pyknometern nach DIN DVM 3653 bei 20° gemessen.

Tabelle 1.
Dichte von Erdöl- und Braunkohlendieseldieselkraftstoffen allein und in Gemischen.

Ge-messen	Ge-messen	Er-rechnet	Ge-messen	Er-rechnet	Ge-messen	Er-rechnet	Ge-messen	Er-rechnet	Ge-messen	Er-rechnet
	1		2		3		4		5	
	0,877		0,807		0,888		0,919		0,898	
2	13									
0,897	0,887	0,887	—	—	—	—	—	—	—	—
3	14		15							
0,888	0,882	0,883	0,892	0,893	—	—	—	—	—	—
6	16		23		30		37		44	
0,849	0,863	0,863	0,873	0,873	0,868	0,869	0,884	0,884	0,874	0,874
7	17		24		31		38		45	
0,892	0,885	0,885	0,895	0,895	0,890	0,890	0,906	0,906	0,895	0,895
8	18		25		32		39		46	
0,853	0,866	0,866	0,876	0,876	0,871	0,871	0,888	0,888	0,876	0,876
9	19		26		33		40		47	
0,854	0,867	0,867	0,876	0,876	0,871	0,871	0,888	0,887	0,876	0,876
10	20		27		34		41		48	
0,840	0,860	0,859	0,869	0,869	0,863	0,864	0,879	0,880	0,869	0,869
11	21		28		35		42*		49	
0,862	0,871	0,870	0,880	0,880	0,874	0,875	—	—	0,879	0,880
12	22		29		36		43		50	
0,763	0,821	0,820	0,830	0,830	0,825	0,826	0,843	0,841	0,831	0,831

* Nicht gemessen.

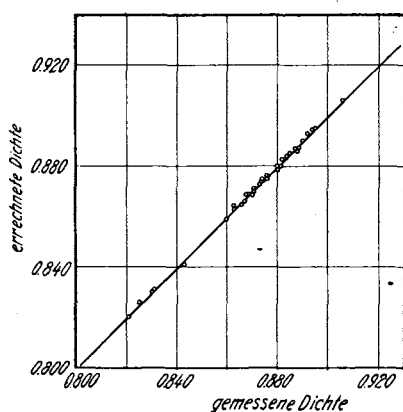


Abb. 1.

Wie aus Tabelle 1, in der die Dichten aller zur Untersuchung stehenden Kraftstoffe und Gemische mitgeteilt sind, eindeutig hervorgeht, ist die Dichte, wie erwartet, stets als völlig additiv zu betrachten. In Abb. 1 sind die gemessenen und die aus der Mischungsregel errechneten Dichtewerte der Gemische gegeneinander aufgetragen. Die hervorragende Übereinstimmung zwischen beiden Werten kommt in den geringen Abweichungen von der eingezeichneten Mittel-

linie gut zum Ausdruck. Die Abweichungen liegen sämtlich innerhalb der Meßfehler bei der Dichtemessung. Die Dichte von Gemischen aus Braunkohlenölen miteinander und mit Erdöldieseldieselkraftstoffen ist somit in jedem Falle aus der Mischungsregel errechenbar.

II. Das Kälteverhalten von Gemischen aus Dieseldieselkraftstoffen.

a) Hinsichtlich des Trübungs- und Stockpunktes.

Die Bestimmung des Trübungs- und Stockpunktes wurde nach der DIN-Norm 3662 durchgeführt.

Die Trübungs- und Stockpunkte der Ausgangsöle 1—12 und der Mischungen 13—50 sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.
Trübungs- und Stockpunkte von Erdöl- und Braunkohlendieseldieselkraftstoffen allein und in Gemischen.

	Ge-messen	Ge-messen	Er-rechnet	Ge-messen	Er-rechnet	Ge-messen	Er-rechnet	Ge-messen	Er-rechnet	Ge-messen	Er-rechnet
a		1—4		2—8		3—12		4±0		5±0	
b		—12		—10		—21		+1		—4	
a	2—8	13—6	—6	—	—	—	—	—	—	—	—
b	—10	—9	—11	—	—	—	—	—	—	—	—
a	3—12	14—11	—8	15—6	—10	—	—	—	—	—	—
b	—21	—13	—16,5	—12	—15,5	—	—	—	—	—	—
a	6—7	16—4	—5,5	23—5	—7,5	30—11	—9,5	37—1	—3,5	44—4	—3,5
b	—17	—14	—14,5	—13	—13,5	—15	—19	—3	—8	—9	—10,5
a	7—46	17—11	—25	24—14	—27	31—14	—29	38—3	—23	45—8	—23
b	—48	—28	—30	—28	—29	—30	—34,5	—6	—23,5	—17	—26
a	8—19	18—7	—11,5	25—12	—13,5	32—10	—15,5	39—2	—9,5	46—5	—9,5
b	—25	—18	—18,5	—20	—17,5	—21	—23	—5	—12	—14	—14,5
a	9—33	19—8	—18,5	26—14	—20,5	33—17	—22,5	40—4	—16,5	47—4	—16,5
b	—46	—19	—29	—20	—28	—23	—33,5	—8	—22,5	—15	—25
a	10—4	20—4	—4	27—4	—6	34—5	—8	41—0	—2	48—2	—2
b	—15	—9	—13,5	—12	—12,5	—11	—18	—3	—7	—7	—9,5
a	11—7	21—7	—5,5	28—7	—7,5	35—8	—9,5	42	—	49—3	—3,5
b	—23	—18	—17,5	—17	—16,5	—13	—22	—	—	—12	—13,5
a	12—3	22—4	—3,5	29—6	—5,5	36—2	—7,5	43—1	—1,5	50—2	—1,5
b	—9	—11	—10,5	—10	—9,5	—14	—15	—4	—4	—9	—6,5

a = Trübungspunkt, b = Stockpunkt.

In den Gemischen, in denen Destillate von Braunkohlenteeren miteinander oder mit solchen von Erdölen zusammengegeben wurden, stimmen die nach der Mischungsregel errechneten Trübungs- und Stockpunkte mit den gemessenen meist überein. Die zwischen den rechnerisch und experimentell ermittelten Werten auftretenden Unterschiede, im Mittel 2—3°, entsprechen den der angewandten Bestimmungsweise gesetzten Grenzen. Anders verhalten sich jedoch die Gemische, die als Mischungsteilnehmer durch Druckwärmespaltung gewonnene Öle enthalten. In solchen Mischungen liegen Trübungs- und Stockpunkte fast immer bedeutend höher, als die entsprechenden Werte der Ausgangsöle erwarten lassen (vgl. auch Abb. 2; die Punkte beziehen sich auf Gemische mit Spalterzeugnissen). Der gegenüber den berechneten Werten

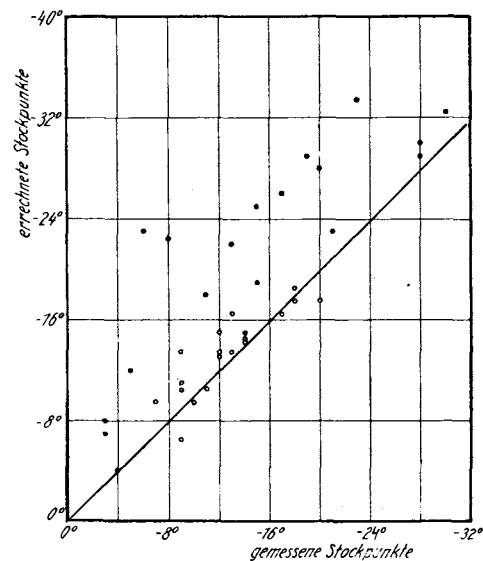


Abb. 2.

gemessen, während sich aus den Trübungs- und Stockpunkten der Ausgangskraftstoffe für dasselbe Gemisch Werte von -23° bzw. $-23,5^{\circ}$ ergeben. Offenbar besitzen die Inhaltsstoffe der Spaltöle eine an sich hohe Kältebeständigkeit; in Gemischen mit Ölen anderer Herkunft rufen sie jedoch nur eine geringe Verbesserung der Kältebeständigkeit hochstockender Öle hervor. Das gilt auch für die Stockpunktherabsetzung von Spaltölen geringer Kältebeständigkeit durch tiefstockende Spalterzeugnisse (vgl. Tabelle 2, Gemisch 38).

Beziehungen zwischen Trübungs- und Stockpunkt lassen sich naturgemäß nicht erkennen; denn die in Mineralölen auftretende Trübung beim Abkühlen ist auf die Ausscheidung der ersten Paraffinkristalle zurückzuführen, die je nach der vorhandenen Menge und der Art des paraffinischen Anteiles des Gesamtöles wesentlich oder unwesentlich oberhalb des eigentlichen Stockpunktes des Gesamtöles ausfallen.

b) Hinsichtlich des Fließvermögens in der Kälte.

Eine wichtige Eigenschaft der Dieseldieselkraftstoffe ist die Filtrierbarkeit, die als Maß des Fließvermögens in der Kälte anzusprechen ist. Die Messung der Filtrierbarkeit wurde in der von A. Hagemann und Th. Hammerich entwickelten Apparatur des Heereswaffenamtes (5a) vorgenommen (Abb. 3).

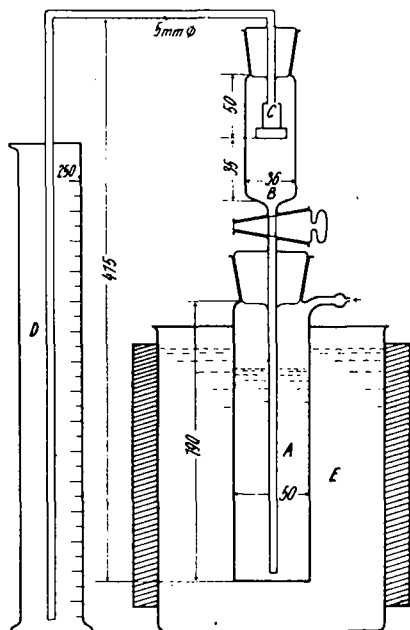


Abb. 3. Gerät zur Bestimmung der Filtrierbarkeit von Dieseldieselkraftstoffen nach Hagemann-Hammerich.

Der in das untere Gefäß A eingefüllte Kraftstoff (etwa 300 cm³) wird bei dauerndem Rühren durch ein Kühlbad von Alkohol mit Trockeneis langsam auf die Versuchstemperatur gekühlt. Dann wird das Gerät zusammengesetzt und bei geschlossenem Hahn mit einem durch Preßluft erzeugten Druck von 0,5 atü belastet. Nachdem das Öl durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes bis unter die Filterfläche der Überwurfmutter gebracht ist, wird der Hahn bei gleichzeitiger Einschaltung einer Stoppuhr ruckartig erneut geöffnet. Das unter Überdruck stehende Öl durchfließt die Kupferfilter (10 Kupfersiebe von 0,1 mm Maschenweite, die sich in der Hülse C befinden) und wird in einem vorgelegten Meßglas aufgefangen. Die Ausflußzeit für 200 cm³ Öl wird als Maß der Filtrierbarkeit verwendet. Steigt diese Ausflußzeit über 90 s, so wird für die Filtrierbarkeit der Wert ∞ eingesetzt.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde als Maß der Filtrierbarkeit die allein maßgebliche Grenztemperatur der Filtrierbarkeit, d. h. die Temperatur festgestellt, bei der 200 cm³ Kraftstoff 90 s zum Durchfluß durch die Filtrierapparatur benötigen.

Die Grenztemperatur der Filtrierbarkeit von Gemischen ist i. allg. aus derjenigen der Mischungsteilnehmer nicht zu entnehmen (s. Tabelle 3 u. Abb. 4). Bei Zumischung von Erdöl- oder Braunkohlenteerdestillaten zu Spaltölen tritt fast stets eine erhebliche Herabsetzung der Filtriergeschwindigkeit unter den erwarteten Wert ein (vgl. die mit Kreuz versehenen Punkte in Abb. 4). Dagegen verbessern paraffinische Zusätze, z. B. synthetische Kraftstoffe, die Kältebeständigkeit

stärker, als man aus ihrer eigenen Kältebeständigkeit erwartet (s. z. B. die Gemische 22 u. 50, Tabelle 3).

Tabelle 3.
Grenztemperatur der Filtrierbarkeit* von Erdöl- und Braunkohlendieseldieselkraftstoffen allein und in Gemischen.
(Arbeitsweise: Hagemann-Hammerich)

Ge-	Ge-	Er-	Ge-	Er-	Ge-	Er-	Ge-	Er-	Ge-	Er-
messen	messen	rechnet	messen	rechnet	messen	rechnet	messen	rechnet	messen	rechnet
1	— 3		2	— 9		3	— 9		4	— 0
2	13								5	— 4
— 9	— 7	— 6								
3	14		15							
— 9	— 10	— 6	— 11	— 9						
6	16		23		30		37		44	
— 18	— 12	— 11	— 14	— 14	— 18	— 14	— 6	— 9	— 11	— 11
7	17		24		31		38		45	
— 47	— 19	— 25	— 19	— 28	— 28	— 28	— 9	— 23	— 17	— 25
8	18		25		32		39		46	
— 24	— 10	— 14	— 19	— 17	— 20	— 17	— 7	— 12	— 13	— 14
9	19		26		33		40		47	
— 42	— 12	— 23	— 18	— 26	— 25	— 26	— 9	— 21	— 14	— 23
10	20		27		34	41	41		48	
— 15	— 13	— 9	— 12	— 12	— 11	— 12	— 5	— 7,5	— 9	— 9
11	21		28		35		42		49	
— 21	— 19	— 12	— 16	— 15	— 13	— 15			— 12	— 12,5
12	22		29		36		43		50	
— 8	— 16	— 6	— 11	— 9	— 12	— 9	— 6	— 4	— 11	— 6

* Als Grenztemperatur der Filtrierbarkeit ist die Temperatur angegeben, bei der die Filtrationsgeschwindigkeit von 200 cm³ Kraftstoff den Wert 90 s überschreitet.

Bisher wurde stets der Stockpunkt der Dieseldieselkraftstoffe als maßgeblich für die Kältebeständigkeit von Dieseldieselkraftstoffen betrachtet. Aus den Grenztemperaturen der Filtrierbarkeit (Tab. 3) geht aber hervor, daß der Stockpunkt allein als Maßstab der Verwendbarkeit von Dieseldieselkraftstoffen in der Kälte nicht angesehen werden kann. In vielen Fällen, besonders bei den Ausgangsölen 1—12, sind zwar Grenztemperatur der Filtrierbarkeit und Stocktemperatur praktisch gleich; bei manchen Gemischen sind jedoch bemerkenswerte Unterschiede zu verzeichnen. Z. B. besitzen die Gemische 17, 18 und 24 bereits wesentlich oberhalb des Stockpunktes eine zu geringe Filtrierbarkeit. Die Grenztemperatur der Filtrierbarkeit liegt bei diesen Gemischen etwa 10° über dem Stockpunkt (vgl. Tabelle 2 u. 3). Der geringe Einfluß der Spaltöle auf die Kältebeständigkeit von Dieseldieselkraftstoffen kommt bei der Prüfung der Filtrierbarkeit von Dieseldieselkraftstoffen noch besser als bei der Stockpunktmessung zum Ausdruck. Während nämlich die ein Spalterzeugnis enthaltenden Gemische 17 und 24 nach ihren Stockpunkten noch bis zu einer Temperatur von -28° als kältebeständig angesehen werden können, sinkt ihre Filtriergeschwindigkeit bereits bei -19° auf den Wert ∞ ; dasselbe gilt z. B. für den Kraftstoff 3. Daraus ergibt sich, daß der Stockpunkt in manchen Fällen eine zu hohe Kältebeständigkeit der Dieseldieselkraftstoffe vortäuschen kann. Die nach der Arbeitsweise von Hagemann-Hammerich gemessene Filtrierbarkeit stellt also ein brauchbareres Maß der Kältebeständigkeit von Dieseldieselkraftstoffen dar als der Stockpunkt.

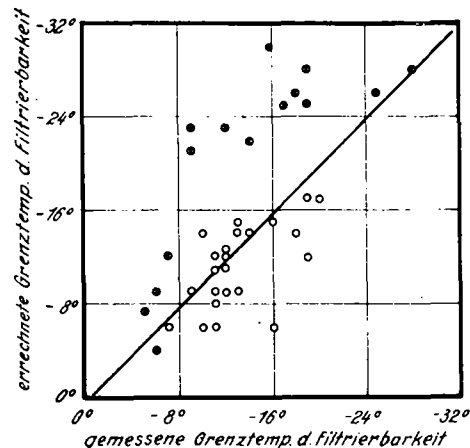


Abb. 4.

III. Die Bildung von Ausscheidungen in Gemischen aus Dieseldieselkraftstoffen.

a) Durch Fällung mit Normalbenzin
(Bestimmung des Gehaltes an Asphalt und festen Fremdstoffen).

Die zuverlässige Vorausbestimmung der Lagerfähigkeit von Dieseldieselkraftstoffen ist ebenso wie diejenige der Leicht-

kraftstoffe bisher nicht möglich (6). In Ermangelung besserer Methoden wird die Lagerbeständigkeit von Leichtkraftstoffen, d. h. ihre Neigung, während des Lagerens Ausscheidungen zu bilden, mit Hilfe des sog. Bombentestes (7) oder des Kupferschalentestes (8) vorher bestimmt.

Im Bombentest wird der zu prüfende Kraftstoff eine bestimmte Zeit unter erhöhtem Luft- oder Sauerstoffdruck einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Der Druckabfall während der Prüfung, die Zeitdauer, nach der der Druckabfall einsetzt, die sog. Induktionszeit und die während der Behandlung gebildeten Asphaltmengen werden als Maß der Lagerbeständigkeit der Leichtkraftstoffe angesehen.

Beim Kupferschalentest wird eine bestimmte Kraftstoffmenge in einer auf die Bildung von Ausscheidungen katalytisch wirkenden Kupferschale abgedampft. Die zurückgewogene, nicht verdampfte Asphaltmenge gilt als Maßstab der Lagerfähigkeit des untersuchten Kraftstoffs.

Sowohl die nach der Bombenmethode als auch die im Kupferschalentest gefundenen Ergebnisse können jedoch nur angenäherte Aussagen über die Lagerbeständigkeit machen, weil sich die Leichtkraftstoffe beim Lagern in vielen Fällen wesentlich anders als bei Kurzprüfungen verhalten (9).

Eine Arbeitsweise zur Vorausbestimmung der Lagerfähigkeit von Dieseldieselkraftstoffen ist bisher nicht entwickelt worden, da bis vor kurzer Zeit nur die nahezu vollkommen lagerfähigen Dieseldieselkraftstoffe aus Erdölen verwendet wurden. Erst durch die Herstellung größerer Mengen von Dieseldieselkraftstoffen aus Braunkohlen- und Steinkohlenteeren sowie von solchen, die durch Synthese oder Hydrierung gewonnen werden, ist die Lagerfähigkeit der Dieseldieselkraftstoffe in den Vordergrund des Interesses gerückt worden.

Wenn man annimmt, daß die Dieseldieselkraftstoffe beim Lagern im wesentlichen nur die in ihnen unmittelbar nach der Herstellung enthaltenen Asphaltstoffe ausscheiden, deren Menge sich beim Lagern wegen der verhältnismäßig geringen Reaktionsfähigkeit der Inhaltsstoffe von Dieseldieselkraftstoffen bei gewöhnlicher Temperatur nur in untergeordnetem Maße vergrößert, so könnte als Maßstab der Lagerfähigkeit von Dieseldieselkraftstoffen ihr Gehalt an Asphaltstoffen verwendet werden. Diese Bestimmung ließe sich dabei in derselben Weise durchführen, wie sie bereits seit einiger Zeit in der Schmiermittelindustrie vorgenommen wird (10):

Ein Jenaer Glasfiltertiegel (IG 3/5—7) wird mit etwa 4 g Glas- oder Kryolithpulver gefüllt. Das Pulver wird unter Saugen gleichmäßig ausgebreitet, mit einem Glasstab festgestampft, dann zuerst mit etwas Benzol, danach mit Normalbenzin ausgewaschen. Schließlich trocknet man den so vorbereiteten Tiegel bei 105° im Trockenschrank.

10 g des zu untersuchenden Öles werden unter Rühren in 400 cm³ Normalbenzin gelöst. Die Lösung bleibt etwa 24 h im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen. Danach filtriert man an der Saugpumpe durch den vorbereiteten Glasfiltertiegel ab und wäscht zuerst mit kaltem, dann mit warmem Normalbenzin so lange nach, bis die ablaufende Flüssigkeit beim Abdampfen einer Probe keinen Rückstand hinterläßt. Der Tiegel wird bei 105° getrocknet und nach dem Abkühlen gewogen; daraus errechnet sich die Gesamtverschmutzung.

Die Trennung der Gesamtverschmutzung³⁾ in Asphalt und feste Fremdstoffe durch Behandlung mit heißem Benzol wurde nicht vorgenommen; denn für die Bildung von Ausscheidungen während des Lagerens ist die Kenntnis des benzollöslichen Anteiles der Gesamtverschmutzung ohne Bedeutung.

Obwohl die Gesamtverschmutzung in vielen Gemischen etwa den nach der Mischungsregel errechneten Wert besitzt (vgl. Tabelle 4), so kann man sie doch nicht als additiv betrachten; denn in manchen Fällen treten wesentliche Abweichungen von der Additivität auf (vgl. z. B. die Mischungen 30, 33 und 41). Dabei können die mit Normalbenzin hervorgerufenen Fällungen sowohl höhere als auch niedrigere Werte besitzen, als die Gesamtverschmutzung der Mischungsteilnehmer erwarten läßt. Dieser Befund entspricht insofern den Erwartungen, als die Menge der durch Normalbenzin ausgefallenen Ausscheidungen bis zu einem gewissen Grade von

³⁾ Unter Gesamtverschmutzung versteht man den in überschüssigem Normalbenzin unlöslichen Anteil von Mineralölen. Durch Behandlung mit heißem Benzol wird die Gesamtverschmutzung in einen benzollöslichen Teil (Asphalt) und einen benzolunlöslichen Teil (feste Fremdstoffe) zerlegt.

Tabelle 4.

Gesamtverschmutzung von Erdöl- und Braunkohldieseldieselkraftstoffen allein und in Gemischen in Abhängigkeit von der Lagerzeit (Gew.-%).

Ge-	Ge-	Er-	Ge-	Er-	Ge-	Er-	Ge-	Er-	Ge-	Er-
mes-	mes-	re-	mes-	re-	mes-	re-	mes-	re-	mes-	re-
sen	sen	chnet	sen	chnet	sen	chnet	sen	chnet	sen	chnet
	1	0,06	2	0,02	3*	0,21	4	0,07	5*	0,17
2	13	0,06	14	0,06	15	0,10	16	0,06	17	0,02
3	21	0,11	22	0,14	23	0,12	24	0,07	25	0,05
6	18	0,06	19	0,06	20	0,08	21	0,12	22	0,11
7	17	0,02	18	0,03	19	0,01	20	0,10	21	0,11
8	18	0,01	19	0,03	20	0,01	21	0,10	22	0,11
9	19	0,04	20	0,03	21	0,05	22	0,11	23	0,12
10	20	0,03	21	0,03	22	0,01	23	0,10	24	0,11
11	21	0,05	22	0,05	23	0,03	24	0,11	25	0,12
12	22	0,04	23	0,05	24	0,01	25	0,08	26	0,11

* Bei diesen Mischungen bilden sich Asphaltausscheidungen beim Lagern.

der bei Ölen unterschiedlicher Herkunft verschiedenen Asphatlöslichkeit abhängig ist.

Falls die Gesamtverschmutzung wirklich als ein Maß der Lagerbeständigkeit von Dieseldieselkraftstoffen anzusehen ist, muß den Mischungen von Braunkohlenölen mit Erdöldieseldieselkraftstoffen eine wesentlich höhere Lagerfähigkeit als den Braunkohlenölen allein zugesprochen werden. Denn wegen der sehr geringen Gesamtverschmutzung der Erdöldieseldieselkraftstoffe fällt die Gesamtverschmutzung der mit diesen Kraftstoffen hergestellten Braunkohlenölgemische stets um einen beträchtlichen Wert. In Wirklichkeit traten aber gerade bei den Mischungen mit Erdöl- und Braunkohlenkraftstoffen Ausscheidungen während des Lagerens auf, während Gemische aus Braunkohlenölen verschiedener Herkunft trotz einer wesentlich höheren Gesamtverschmutzung keine Bodensätze aufwiesen. Die gefundenen Ausscheidungen bildeten sich jedoch erst mit der Zeit, und zwar unabhängig davon, ob die mit Normalbenzin in 24 h ausgefallene Gesamtverschmutzung einen hohen oder niedrigen Wert besaß. Nur bei den Ausgangsölen 1—12 ist die Gesamtverschmutzung beim Lagern entstehenden Ausscheidungen ungefähr proportional; denn die nur wenig Normalbenzin-Unlösliches enthaltenden Kraftstoffe 1—3 und 7—12 zeigten auch praktisch eine gute Lagerfähigkeit, während die Öle 4—6 geringe Abscheidungen aufwiesen.

Auf Grund der vorstehenden Untersuchungsergebnisse ist es also nicht möglich, durch Fällung mit Normalbenzin die sich während des Lagerens bildenden Ausscheidungen quantitativ vorauszubestimmen. Die durch Normalbenzin gefällten Stoffe sind offensichtlich andere als die, die wirklich beim Lagern zur Ausscheidung gelangen.

b) Bei erhöhter Temperatur.

Neben Störungen der Betriebsstoffzufuhr als Folge der in den Kraftstoffen gebildeten Ausscheidungen, die die Zuführungsleitungen und Filter verstopfen, sind gelegentlich andere motorische Störungen durch Koksabscheidungen der Kraftstoffe im Verbrennungsraum festzustellen. Die Neigung der Kraftstoffe zum Verkoken läßt sich nach einer jüngst von Hagemann u. Hammerich entwickelten Arbeitsweise (5a) ermitteln.

Etwa 5 g des zu untersuchenden Dieseldieselkraftstoffes werden in ein Becherglas von 55 mm Höhe und 27 mm lichter Weite eingewogen. Das Becherglas wird in eine Druckpumpe aus Chrom-Nickel-Stahl eingesetzt, die mit Nadelventilen zum Ein- und Auslassen von Preßluft und mit einem geeichten Druckmanometer versehen ist. Nachdem der Deckel der Pumpe durch Anziehen der Muttern fest verschraubt ist, wird die Pumpe mit Preßluft bis zu einem Druck von 20 atü langsam gefüllt. Darauf wird die Pumpe in ein gasbeheiztes Bad aus Woodmetall eingestellt, dessen Temperatur selbsttätig mit Hilfe eines Vertex-Kontaktthermometers konstant auf 155° gehalten wird.

Genau 2 h nach Einsetzen in das Metallbad wird die Pumpe herausgehoben und 1 h bei Zimmertemperatur stehengelassen.

Sodann wird nach vorsichtigem Ablassen der Preßluft der Deckel abgenommen und der Inhalt des Becherglases mit 200 cm³ Normalbenzin in einen 300 cm³ Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen gespült.

Nach 24stündigem Stehen wird die klare Benzinlösung durch einen Porzellanfiltertiegel (A 1, Berliner Porzellanmanufaktur) filtriert. Der Rückstand wird mit Normalbenzin ölfrei gewaschen und nach einstündigem Trocknen bei 105° und darauffolgendem Abkühlen im Exsiccator gewogen und in Gew.-% Normalbenzin-Unlösliches errechnet.

Tabelle 5.

Normalbenzin-Unlösliches von Erdöl- und Braunkohlendieselskraftstoffen allein und in Gemischen.
(Arbeitsweise: Hagemann-Hammerich.)

Ge-	Ge-	Er-	Ge-	Er-	Ge-	Er-	Ge-	Er-	Ge-	Er-
messen	messen	rechnet	messen	rechnet	messen	rechnet	messen	rechnet	messen	rechnet
1	1,90		2*	3,28		3*	4,59		4*	2,88
2*	3,28	3,69	2,59							
3*	4,59	3,82	3,24	2,76	3,93					
6	0,08	0,63	0,99	0,61	1,68	1,27	2,34	1,60	2,39	1,08
7	3,37	2,93	2,63	3,03	3,33	3,69	3,98	3,10	4,04	3,08
8	0,31	1,22	1,10	0,66	1,80	1,10	2,45	1,21	2,51	1,32
9	0,10	0,90	1,00	0,70	1,69	1,35	2,35	1,34	2,40	1,00
10	0,15	0,77	1,02	0,75	1,72	1,27	2,37	1,84	2,43	1,05
11	0,33	0,96	1,12	0,81	1,81	1,22	2,46			0,91
12	—	0,46	0,95	0,63	1,64	0,76	2,30	1,16	2,35	0,72

* Die Verkokungsneigung von Braunkohlendieselskraftstoffen des Handels liegt den Lieferungsbedingungen des Heereswaffenamtes entsprechend unter 3% (Normalbenzin-Unlösliches).

Die Verkokungsneigung der Kraftstoffe 1—12 (s. Tabelle 5) steht in einer losen Beziehung zur Gesamtverschmutzung, die aber bei den Gemischen 13—50 nicht mehr aufzufinden ist. Auffällig erscheint, daß der errechnete Verkokuungswert in fast allen Gemischen beträchtlich höher liegt als der experimentell ermittelte. Das wird besonders durch das Diagramm in Abb. 5 veranschaulicht, in dem die errechneten und gemessenen Verkokuungswerte in Abhängigkeit voneinander aufgetragen wurden.

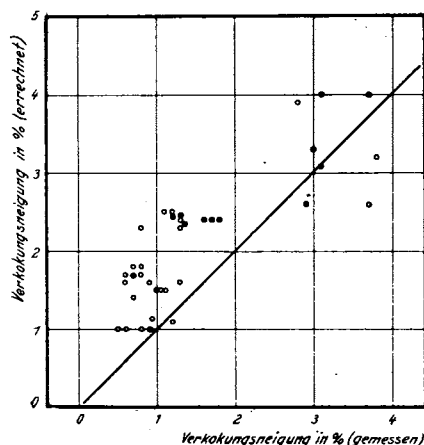


Abb. 5.

hohe Verkokuungsneigung mancher Öle bereits durch geringe Zusätze an nicht zur Verkokuung neigenden Ölen herabgesetzt werden kann. Aus diesem Grunde wurden außer den schon genannten Gemischen zwei Mischungsreihen aus unraffinierten Braunkohlenteerfraktionen (von hoher Verkokuungsneigung) und dem paraffinbasierten Kraftstoff 12 (Verkokungsneigung Null) hergestellt.

Die Verkokuungsneigung dieser Gemische ist in Tabelle 6 angegeben und in Abb. 6 in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis dargestellt. In beiden Mischungsreihen fällt die Verkokuungsneigung des unraffinierten Öles etwa logarithmisch und nicht linear mit dem Zusatz an nicht verkokendem Kraftstoff, so daß die Verkokuungsneigung der Gemische stets niedriger als erwartet ist. Die Annahme einer autokatalyti-

schen Wirkung bei der Verkokuung, die durch schwer verkokbare Zusätze eine Verzögerung erfährt, erscheint damit berechtigt.

Tabelle 6.

Zusammensetzung des untersuchten Öles	Verkokungsneigung (Gew.-%)	
	Mischungsreihe I	Mischungsreihe II
100 Vol.-% B	6,2	4,7
95 % B—5 % P	5,3	—
80 % B—20 % P	3,8	3,0
70 % B—30 % P	3,2	2,3
60 % B—40 % P	—	2,0
50 % B—50 % P	2,3	1,2
40 % B—60 % P	1,4	1,0
20 % B—80 % P	0,4	0,3
100 Vol.-% P	0,0	0,0

B = Braunkohlenteeröl I bzw. II.

P = Paraffinbasischer Dieselskraftstoff.

Ein einfaches Mittel, die starke Verkokubarkeit mancher Kraftstoffe herabzusetzen, besteht also darin, sie im Gemisch mit Kraftstoffen geringer Verkokuungsneigung zu verwenden. Als wirksamer Zusatz kommt in der Technik vor allen Dingen das Kogasin II in Frage, das wegen seiner weit über die Ansprüche des Fahrzeugdieselmotors hinausgehenden Zündwilligkeit gleichzeitig eine bedeutende Steigerung der Zündneigung hervorruft. Dieser Umstand ist deshalb von Bedeutung, weil sich die Verkokuungsneigung bis zu einem gewissen Grade umgekehrt wie die Zündneigung verhält, d. h., daß Kraftstoffe mit hoher Verkokuungsneigung i. allg. eine geringe Zündwilligkeit im Dieselmotor besitzen und umgekehrt.

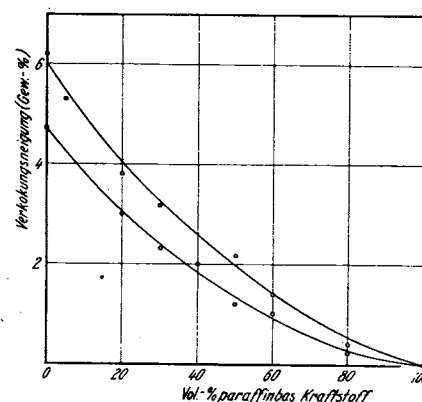


Abb. 6.

C. Zusammenfassung.

Über das Verhalten von Mineralölen in Gemischen finden sich im Fachschriffum nur wenige Angaben. Im Hinblick auf die zukünftig in starkem Umfange durchgeführte Herstellung von flüssigen Kraftstoffen aus festen Brennstoffen sind jedoch die Änderungen, die die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Kraftstoffe beim Vermischen mit Kraftstoffen anderer Herkunft erfahren, bedeutungsvoll. In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten von Dieselskraftstoffen verschiedener chemischer Zusammensetzung in Gemischen einer näheren Untersuchung unterzogen.

Die bereits aus dem Fachschriffum bekannte Additivität der Dichte in Mineralölgemischen konnte auch für Gemische aus Dieselskraftstoffen bestätigt werden. Dagegen erwiesen sich Trübungs- und Stockpunkt und das Fließvermögen in der Kälte nur bei Destillatgemischen als additiv, während Mischungen mit Spalterzeugnissen gegenüber den einzelnen Mischungsteilnehmern wesentlich zu hohe Trübungs- und Stockpunkte und ein zu geringes Fließvermögen bei niederen Temperaturen zeigten.

Da der Gehalt an Asphalt und festen Fremdstoffen (Gesamtverschmutzung) möglicherweise ein Maß der Lagerbeständigkeit von Dieselskraftstoffen darstellt, wurde die Bestimmung der Gesamtverschmutzung von Gemischen im Vergleich zur Gesamtverschmutzung der Mischungsteilnehmer ebenfalls vorgenommen. Die Gesamtverschmutzung erwies sich jedoch nur bei Kraftstoffen einheitlicher Her-

kunft als ein angenähertes Maß der Lagerfähigkeit. Gemische zeigten eine von ihrem Gehalt an Asphalt und festen Fremdstoffen unabhängige Lagerfähigkeit.

Die Verkokungsneigung von Gemischen läßt sich ebensowenig wie die Gesamtverschmutzung nach der Mischungsregel errechnen; sie liegt vielmehr in fast allen Mischungen bedeutend niedriger, als dem aus dem Mischungsverhältnis errechneten Wert entspricht. Als Ursache hierfür wurde die starke Verzögerung der autokatalytisch beschleunigten Verkokungsreaktion durch nicht verkokbare Zusätze erkannt. Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde durch das Verhalten von Mischungsreihen aus Kraftstoffen mit stark unterschiedlicher Verkokungsneigung erhärtet; denn mit steigendem Zusatz eines schwer verkokenden Kraftstoffes fällt die Verkokungsneigung eines leicht verkokenden Kraftstoffes etwa logarithmisch. Die hohe Verkokungsneigung mancher Kraftstoffe kann deshalb

bereits durch verhältnismäßig geringe Zusätze von schwer verkokenden Kraftstoffen, z. B. von *Fischer-Tropsch*-Dieselkraftstoffen, bedeutend herabgesetzt werden.

Schrifttum.

- (1) S. Sugden, J. chem. Soc. London **125**, 1177 [1924]. —
- (2) M. Marder u. H. Hopf, Öl u. Kohle **11**, 150 [1933]. —
- (3) L. Ubbelohde: Zur Viskosimetrie, S. 12, Verlag Mineralölforschung Berlin, 1935. — (4) G. D. Boerlage u. J. J. Broeze, VDI-Forschungsheft **372**, [1934], VDI-Verlag, Berlin. — (5) R. Heinze u. M. Marder, Brennstoff-Chem. **18**, 117 [1937]. —
- (5a) A. Hagemann u. Th. Hammerich, Öl u. Kohle **12**, 371 [1936]. —
- (6) G. Egloff, Wld. Petrol. Congr. 1933, Proc. **2**, 85 [1934]. —
- (7) Siehe z. B.: C. Conrad, Öl u. Kohle **36**, 728 [1935]. —
- (8) Hunn, Fischer u. Blackwood, SAE Journal **26**, 31 [1930]. —
- (9) Thomas, Wld. Petrol. Congr. 1933, Proc. **2**, 129 [1934]. —
- (10) Woog u. Givaudon, Bull. Soc. chim. France [4] **47**, 1419 [1930]; Givaudon, Rev. pétrolière **1931**, 105. [A. 91.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Beiträge zur Colorimetrie fetter Öle. VI.

Von Dr. HANS HELLER, Chem. Laboratorium Dr. H. Heller, Berlin-Schöneberg

Eingeg. 20. April 1937

In früheren Arbeiten zu diesem Thema¹⁾ habe ich zeigen können, daß allen colorimetrischen qualitativen Reaktionen auf bestimmte fette Öle derartige Unsicherheiten anhaften, daß man sich ihrer nur in ganz bestimmten Fällen bedienen darf. Die Unsicherheit von Farbreaktionen hat auch veranlaßt, daß solche in die „Einheitlichen Untersuchungsmethoden“ nicht mehr aufgenommen wurden.

Eine kürzlich erschienene Arbeit von H. Jesser und E. Thomae²⁾ scheint mit jener Auffassung in Widerspruch zu stehen, denn es werden nicht nur unverschnittene Öl-individuen colorimetrisch gekennzeichnet, sondern man soll nunmehr bis zu 10% Sojaöl in Mohnöl einwandfrei nachweisen können. Da Sojaöl in sehr großen Mengen zu Speisezwecken verwendet wird, so hat sein einwandfreier Nachweis in Mischungen erhebliches Interesse. Darüber hinaus erschien eine Nachprüfung der Befunde von Jesser und Thomae wegen des theoretischen Ausgangspunktes ihrer Untersuchungen wichtig. Denn es wird für die kennzeichnenden Farbreaktionen fetter Öle das Unverseifbare verantwortlich gemacht.

Dieser theoretischen Auffassung steht zunächst entgegen, daß eine ganze Reihe von Farbreaktionen sicherlich nicht auf „das“ Unverseifbare, sondern auf bestimmte Bestandteile desselben zurückzuführen ist. So werden alle colorimetrischen Reaktionen des Baumwollsaatöles beispielsweise vom Gossypol bedingt, das kein Sterin ist. Die Reaktionen der Cruziferenöle beruhen auf ihrem Gehalt an ätherischem Senfö, die des Sesamöles (in der Ausführung nach Boudouin oder Soltsien) auf dem „Sesamin“, das ebenfalls kein Sterin ist. Indessen sei betont, daß die Arbeitshypothese von Jesser deshalb Beachtung verdient, weil die Hauptmenge des Unverseifbaren bei der Raffination (Entsäuerung, Bleichung, Desodorisierung usw.) in den meisten Fällen nicht zerstört wird, so daß es, seine Eignung hierfür vorausgesetzt, den colorimetrischen Nachweis nicht auf das Rohöl beschränken würde.

Von den Reaktionen, die Jesser durchgeführt hat, wurden zunächst diejenigen mit Essigsäureanhydrid nachgeprüft, weil bereits ältere Verfasser dieses Reagens

anwandten. So beschrieb Mitte des vorigen Jahres J. Fitelson³⁾ einen Nachweis von Teesamenöl in Olivenöl, dessen Ausführungsform beinahe die gleiche ist wie bei Jesser, mit dem Unterschied, daß das Öl in das Reaktionsgemisch gegossen wird. Fitelson äthert die färbenden Stoffe nachher aus.

Die Ergebnisse der Nachprüfung, bei der mich H. Monssen und L. Schuh unterstützten, zeigt die Tabelle, in der des besseren Vergleiches wegen die von Jesser und Thomae beobachteten Farbenscheinungen nochmals wiedergegeben sind. Es ergibt sich in einigen Punkten Übereinstimmung. Im ganzen aber verhält es sich so, daß als Endfarbe fast nur Grün auftritt, wie dies auch ein Blick auf die Jesser-Thomae'sche Tabelle lehrt. Insbes. konnten meine Mitarbeiter und ich, und zwar unabhängig voneinander arbeitend, feststellen, daß dem Sojaöl keine Sonderstellung zukommt.

Auch bei den von uns untersuchten Sojaölproben war Grün die weitaus beherrschende Farbe, niemals aber Schwarzbraun. Ich habe dabei auf sichere und einwandfreie Kennzeichnung der Öle Wert gelegt und nur solche Sojaöle verwendet, die ich aus befreundeten Extraktions- und Raffinationswerken persönlich entnehmen konnte. Die Anzahl der hier untersuchten Proben schließt Irrtümer wohl aus. Es besteht mithin bei der Essigsäureanhydridreaktion des Sojaöles kein Unterschied gegenüber den Farbreaktionen anderer Öle. Es ist demnach nach unseren Befunden auch unmöglich, Sojaöl in Mischung mit anderen Ölen mittels der Essigsäureanhydridprobe nachweisen zu können. Nicht einmal bei den reinen Ölen besteht eine auch nur angenäherte Eindeutigkeit der Farbenscheinungen. Man vergleiche z. B. die Anfangsfarben der von uns untersuchten vier verschiedenen Sojaölarten.

Das gleiche Bild ergab sich bei einer Überprüfung der Reaktionen mit Arsentrichlorid.

Es kam ein Handelspräparat und ein besonders gereinigtes Arsentrichlorid zur Anwendung. Ein Unterschied in den Reaktionen wurde nicht beobachtet. Durchweg, mit Ausnahme der untersuchten Rübölproben, zeigten die untersuchten Öle zum Schluß eine beinahe schwarze, jedenfalls aber tiefbraunrote Farbe. Wurden 3 cm³ an Stelle von 1,5 cm³ des zu untersuchenden Öles angewendet, so trat die rote, ins Veil spielende

¹⁾ Abhandlungen I bis V erschienen in der Farben-Ztg. **28**, 631 [1923] und später.

²⁾ Diese Ztschr. **49**, 846 [1936].

³⁾ D. J. Fitelson, J. Ass. off. agric. Chemists **29**, 493 [1936], nach Chem. Ztrbl. **1936**, II, 3488.