

Nur zum Dienstgebrauch
im Geschäftsbereich des Empfängers

631

000231

Deutsche Luftfahrtforschung

Forschungsbericht Nr. 1077

*Der Chemismus der Rückstandsbildung bei
Kohlenwasserstoffolen*

*1. Teilbericht
J. Morawien*

Verfaßt bei

Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt, E. V.

Institut für Betriebstofforschung

Berlin-Adlershof

Zentrale für wissenschaftliches Berichtswesen bei
der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, E. V.
Berlin-Adlershof / Fernruf 68 82 11

000232

Zur Beachtung!

Dieser Bericht ist bestimmt für die Arbeiten im Dienstgebrauch des Empfängers. Der Bericht darf innerhalb dieses Dienstgebrauchs nur an Persönlichkeiten ausgehändigt werden, die aus dem Inhalt Anregungen für ihre Arbeiten zu schöpfen vermögen.

Verwendung zu Veröffentlichungen (ganz oder teilweise), sowie Weiterleitung an Persönlichkeiten außerhalb des Dienstgebrauchs des Empfängers ist ausgeschlossen.

Der Bericht ist unter Verschuß zu halten. Panzerverschuß nicht erforderlich.

Der Chemismus der Rückstandsbildung bei Kohlenwasserstoffölen

1. Teilbericht: Zur Kenntnis der Oxydations-
bei der Einwirkung von Luft bei höheren Temperaturen
Kohlenwasserstofföle bilden.

Übersicht: Bei der Wärmebehandlung von Kohlenwasserstoffölen an der Luft wird Sauerstoff gebunden. Diese Reaktion wird durch die Sauerstoffzahl kontrolliert. Es werden in diesem Bericht die Sauerstoffzahlen angegeben, in gealterten Ölen weitere Sauerstoffverbindungen quantitativ erfassen und zu bestimmen. Die Sauerstoffzahlen sind das Dreifache der bisher erfaßten aus. Die Verfahren sind geeignet, zur laboratoriumsmaßige Erfassung der Öle herangezogen zu werden.

Gliederung:

- I. Einleitung
- II. Kurzer Überblick über die wesentlichen Tatsachen
- III. Kurzer Überblick über die angewendeten Reaktionen und Methoden
- IV. Allgemeines
 1. Bestimmung der Säurezahl
 2. " " " Verseifungszahl
 3. Nachweis u. Bestimmung von Sauerstoffgruppen
 4. Nachweis u. " des "neutralen Sauerstoff"
- V. Durchführung der Versuche
- VI. Besprechung der Versuche
- VII. Zusammenfassung
- VIII. Schrifttum

Der Bericht
40 Seiten
1 Abbildung
8 Tabellen

Institut für Betriebstoffforschung
der
Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt

Der Bearbeiter


I. Morghen

Berlin-Adlershof, den 12.7.39

BSf 501/40

000233

Der Chemismus der Rückstandsbildung bei Kohlenwasserstoffölen.

1. Teilbericht: Zur Kenntnis der Oxydationsprodukte, die sich bei der Einwirkung von Luft bei höheren Temperaturen auf Kohlenwasserstofföle bilden.

Übersicht: Bei der Wärmebehandlung von Kohlenwasserstoffölen an der Luft wird Sauerstoff gebunden. Diese Aufnahme wurde bisher mit Hilfe der Verseifungszahl bis zu einem gewissen Teil kontrolliert. Es werden in diesem Bericht zusätzliche Methoden angegeben, in gealterten Ölen weitere Sauerstoffgruppen quantitativ zu erfassen und zu bestimmen. Die so nachgewiesenen Sauerstoffverbindungen machen (umgerechnet in mg/KOH/g) ca. das Dreifache der bisher erfaßten aus. Die angegebenen Verfahren sind geeignet, zur laboratoriumsmäßigen Charakterisierung der Öle herangezogen zu werden.

- Gliederung:
- I. Einleitung
 - II. Kurzer Überblick über die bisher vorliegenden Tatsachen
 - III. Kurzer Überblick über die im folgenden angewendeten Reaktionen und Methoden
 - IV. Allgemeines
 1. Bestimmung der Säurezahl
 2. " " Verseifungszahl
 3. Nachweis u. Bestimmung von freien Hydroxylgruppen
 4. Nachweis u. " des "neutralen" Sauerstoffes
 - V. Durchführung der Versuche
 - VI. Besprechung der Versuche
 - VII. Zusammenfassung
 - VIII. Schrifttum

Der Bericht umfaßt:
40 Seiten mit
1 Abbildung und
8 Zahlentafeln

Institut für Betriebsstoffforschung
der
Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, E.V.

Der Bearbeiter


I. Morghen

Berlin-Adlershof, den 12.7.39

BSf 501/40

I. Einleitung

Es ist eine bekannte Tatsache, daß Kohlenwasserstofföle besonders an thermisch stark beanspruchten Maschinenteilen zur Rückstandsbildung neigen. Dies führt früher oder später zu Verschlechterung der Schmierwirkung des Öles, in ungünstigen Fällen zu örtlichen Häufungen des Rückstandes und zum Festgehen der bewegten Teile. Der Zweck dieser Arbeit ist nun die Möglichkeiten zu übersehen, die raffinierten Mineralöle und synthetischen Kohlenwasserstofföle vor einer solchen Entartung zu schützen.

Zur chemischen Rückstandsbildung ist, zumindest bei Temperaturen bis 400°C , die Gegenwart von Sauerstoff (oder anderen Stoffen - wie Schwefel, Verbrennungsgasen usw.) notwendig. In diesem Teilbericht wird der Einfluß der Luft auf ein Kohlenwasserstofföl bei verschiedenen Temperaturen besprochen und zwar unter Bedingungen, bei welchen noch keine Ausscheidungen im Öl auftreten. Der vom Öl aufgenommene bzw. gebundene Sauerstoff wird qualitativ und quantitativ zu erfassen versucht, ohne daß vorerst die zu Grunde liegenden Körper, der Mechanismus und die Kinetik der Reaktion besonders berücksichtigt werden. Die so bestimmten Sauerstoffverbindungen bzw. Sauerstoffbindungsformen werden auf ihre thermische Veränderlichkeit im Öl untersucht. Darüber wird jedoch erst später berichtet.

Die bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffölen gebildeten flüchtigen Stoffe werden in vorliegender Arbeit nicht berücksichtigt.

II. Kurzer Überblick über die bisher vorliegenden Tatsachen.

Über die Bindungsform des Sauerstoffes in einem an der Luft oxydierten (gealterten) Kohlenwasserstofföl ist nicht viel bekannt. In der umfangreichen Literatur, welche die Oxydation verschiedener Kohlenwasserstofföle mit Luft oder Sauerstoff unter den verschiedensten Bedingungen behandelt, findet man Angaben, daß sich im verbleibenden oxydierten Öl Säuren, Karbonsäuren, Asphaltogensäuren, Pseudosäuren, Ester bzw. Lactone und Estolide

Säureanhydride (diese Stoffe sind in der Verseifungszahl enthalten), dann Harze, Asphalte (diese Stoffe werden durch Adsorption oder fraktionierte Fällung erhalten) und schließlich Ölkohlen vorfinden. Von diesen sauren bzw. verseifbaren Stoffen weiß man im allgemeinen (außer der Säurezahl, Verseifungszahl und Acetylzahl¹⁾, dem ungefähren-durchschnittlichen Molekulargewicht und einigen anderen physikalischen Kennzahlen der - nicht immer einwandfrei isolierten - Substanzen bzw. Stoffgemische), nichts Bestimmtes. Die "Harze" sind nach Sachanen²⁾ neutrale Verbindungen, die schon im Frischöl enthalten sein können und zwei bis drei Atome Sauerstoff pro Mol³⁾ bei ungefähr gleichem durchschnittlichen Molekulargewicht wie das Kohlenwasserstofföl, besitzen sollen. Sie bilden sich in größeren Mengen erst in schweren Schmierölen und sollen nach Sachanen auch in Benzin nicht auftreten. Marcusson⁴⁾ bezeichnet die Harze als "gesättigte polycyclische Heterocyclen". Sie sollen durch "intramolekulare Atomverschiebung" oder durch weitere Oxydation unter Dehydrierung in Asphaltene (benzinunlösliche Stoffe) und schließlich in Ölkohlen übergehen.

Die Oxydationsbeständigkeit eines Kohlenwasserstofföles hängt, abgesehen von seiner Herkunft, von seinem Raffinationsgrad ab, wobei die Oxydationsbeständigkeit im allgemeinen zuerst zunimmt, um bei fortschreitender Raffination wieder unter Bildung mehr saurer Produkte abzunehmen.⁵⁾ Für den Oxydationsmechanismus nahm Engler⁶⁾ Peroxyde als Zwischenprodukte an, eine Hypothese, die jetzt besonders über Modellversuche weiter verfolgt wird⁷⁾. Die Menge des (durch die Verseifungszahl) erfaßbaren Sauerstoffes geben Evers und Schmidt⁸⁾ in den nach ihrer Methode oxydierten Kohlenwasserstoffölen mit konstant 34% vom aufgenommenen Sauerstoff an. Obenaus⁹⁾ findet weit niedrigere und variable Werte. Iwanow¹⁰⁾ glaubt, die von ihm angegebenen Oxydationsbedingungen verallgemeinern zu können und sieht in den Karbonsäuren das Hauptprodukt der Oxydation.

In letzter Zeit als der analytische Teil dieser Arbeit bereits vorlag, erschienen Angaben über den Nachweis weiterer Oxydationsprodukte, über deren Natur und Menge jedoch nur Vermutungen vorhanden sind. So fanden Assaf u. Gladding und andere Autoren 11) in gealterten Isolierölen mit Hilfe der Grignardreaktionen Stoffe, die Grignardreagens (CH_3MgI) verbrauchen und solche, die Methanfrei machen. Sie führen dies einerseits auf Ketone, Aldehyde, Ester und Peroxyde, andererseits auf Säuren, Alkohole und aktive Kohlenwasserstoffe zurück. +)

III. Kurzer Überblick über die im folgenden
angewendeten Reaktionen und Methoden.

Von der Annahme ausgehend, daß die in einem oxydierten Kohlenwasserstofföl vorhandenen Hydroxylgruppen durch die Verseifungszahl nicht erfaßt werden und nicht unbedingt nur in Kombination mit einer Säuregruppe (z.B. Oxyssäuren) vorliegen müssen, wurde die von Verley-Bölsing 12) das erstemal (bei ätherischen Ölen) angewendete Methode - Acylierung in Gegenwart von Pyridin, Rücktitration des unverbrauchten Acylierungsmittels - etwas modifiziert benutzt. Die Methode liefert, worauf später noch näher eingegangen wird, nicht immer eindeutige Werte. Die Resultate wurden deshalb auch mit den nach Tschugaeff-13) Zerewitinoff 14) erhaltenen Werten verglichen. Die Menge der so nachgewiesenen freien Oxygruppen übertrifft die der freien Karboxylgruppen um ungefähr das 4 bis 5-fache. Es wurde dann versucht, den noch verbleibenden Sauerstoff, der voraussichtlich als Brückensauerstoff (Acetale, Ather, stabile Lactone, stabile Peroxyde usw.) oder freier Karbonsauerstoff vorhanden war, in eine analytisch leicht erfaßbare Form zu bringen. Zu diesem Zwecke wurde das oxydierte Öl mit Natriumalkoholat in alkoholischer Benzollösung bei verschiedenen Temperaturen im Bom-

+)
Assaf u. Gladding glauben aus Modellversuchen schließen zu können, daß die "Ester" quantitativ Grignardreagens addieren u. nahmen für den (geringen) verbleibenden Rest die oben angegebenen Stoffe an. Wie wenig gerechtfertigt diese Annahme ist, wird aus folgender Arbeit ersichtlich.

benzochlorid behandelt, wobei Hydroxylgruppen resultieren sollten. 15) Auch hier wurden die Erwartungen voll bestätigt, es bildeten sich neue Hydroxylgruppen in einer Menge, welche die der bisher erfaßten wesentlich übersteigt. Aus dieser Reaktion ist die ursprüngliche Sauerstoffbindungsform - es handelt sich hier anscheinend um die "Harze" - nicht ohne weiteres rekonstruierbar. Aus der Leichtigkeit, mit der die Überführung in Hydroxylgruppen erfolgt, war es wahrscheinlich, daß es sich eher um eine Reduktion von Carbonylgruppen handelt. Es wurde deshalb die Additionsfähigkeit dieser Sauerstoffverbindung für Grignardreagenz geprüft. Das Resultat ist als positiv anzusprechen, sodaß man, da Äther mit Grignardreagenz nur ausnahmsweise 16) bei tiefen Temperaturen reagieren, mit ziemlicher Sicherheit auf Ketone schließen kann.

Da sich inzwischen gezeigt hat, daß eine genaue Kenntnis dieser Sauerstoffverbindung wünschenswert ist, wird jetzt durch deren Anreicherung bzw. Isolierung die konkretere Erfassung versucht.

IV. Allgemeines.

Es werden die Grundlagen der verwendeten Methoden und die aus diesen sich ergebenden Möglichkeiten, soweit es hier nötig erscheint, kurz besprochen. Dieser Abschnitt wird bei der später folgenden Besprechung der Analysenergebnisse als bekannt vorausgesetzt.

1. Bestimmung der Säurezahl:

Die Säurezahl kann folgende Körperklassen erfassen:

a) Echte Karbonsäuren:
$$\begin{array}{c} \text{C} = \text{O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

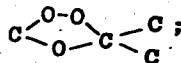
b) Pseudosäuren und Stoffe mit saurem Charakter. In Frage kommen Stoffgruppen, wie Ketone, Phenole, Oxymethylene, Oxylaktone usw. Ihr Vorhandensein in größeren Mengen ist nicht anzunehmen.

Die Bestimmung der Säurezahl (u. Verseifungszahl) erfolgte im Prinzip nach der im "Holde" (1936) angegebenen konventionellen Methode mit Alkaliblauf 6 B als Indikator. Eine Diskussion dieser für vorliegende Arbeit (vorläufig) ausreichenden Bestimmung erscheint überflüssig.

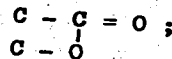
2. Bestimmung der Verseifungszahl:

Die Verseifungszahl kann nach Berücksichtigung der in der Säurezahl enthaltenen Stoffe erfassen:

a) Säureanhydride: $\text{C} = \text{O}$; Peroxyde: z.B.



b) Normale Ester: $\text{C} = \text{O}$; Lactone: $\text{C} - \text{C} = \text{O}$;



Estolide: $\text{C}_n - \text{C} = \text{O} - \text{C}_n - \text{C} = \text{O}$

Peroxyde: $\text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$;

Aldehyde: $\text{C} = \text{O}$

(Aldehyde, die im allgemeinen keinen wasserstoffhaltigen Kohlenstoff in direkter Bindung mit der Carbonylgruppe haben, also die Cannizzaro-Reaktion geben)

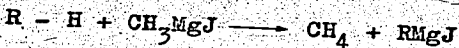
Die unter a) angeführten Stoffe geben bei der Verseifung keine (veresterbaren) Hydroxylgruppen, während die unter b) angeführten Stoffe Hydroxylgruppen in z.T. äquivalenter Menge geben. Dadurch besteht prinzipiell die Möglichkeit, den prozentualen Anteil der unter a) und b) angeführten Körper zu erfassen (Acetylierung nach Verley-Bölsing bzw. Bestimmung der Zunahme an aktivem Wasserstoff nach Tschugaeff-Zerewitinoff unter Berücksichtigung des Säurezahlanstieges). Störend könnten sich hier die möglicherweise auftretenden Hydroxylgruppen, die nicht von Estern stammen, (Reduktion von Carbonylgruppen) bemerkbar machen. Die Verseifung und Aufarbeitung ist daher unter möglichst milden Bedingungen durchzuführen.

000236

Je nach der Dauer der Verseifung, der Stärke u. dem Wassergehalt der angewendeten alkoholischen Lauge verschieben sich naturgemäß die Resultate sehr. Dem effektiven Wert dürfte man sich nähern, wenn man zuerst präparativ mit starker alkoholischer Lauge verseift, das verseifte Öl schonend quantitativ zurückgewinnt und dann die bei der Isolierung zurückgebildeten Ester (möglicherweise Laktone) mit $n/2$ bzw. $2n$ KOH bestimmt.

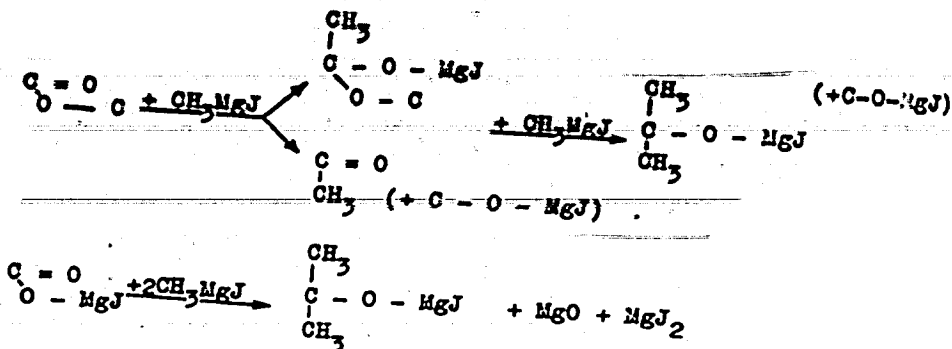
Von Interesse ist noch das Verhalten der durch die Verseifungszahl erfaßten Stoffe gegen Grignardreagens. Dazu eignet sich folgendes Verfahren:

Gealtertes Öl wird mit Natriumalkoholat in alkoholischer Benzollösung auf 155°C erhitzt (s. Seite 12), wobei der sonst vorhandene, Grignardreagens addierende, gebundene Sauerstoff nach den bisherigen Ergebnissen fast quantitativ in Hydroxylgruppen übergeführt wird, während die "Ester" auch bei 200°C praktisch nicht reduziert werden (keine Abnahme der Verseifungszahl unter Bildung von Alkoholen bzw. Kohlenwasserstoffen). Zu dem mit Natriumalkoholat vorbehandelten Öl wird eine bestimmte Menge Methylmagnesiumjodid zugefügt und erwärmt, wobei die dem vorhandenen aktiven Wasserstoff entsprechende Menge Methan gebildet wird:

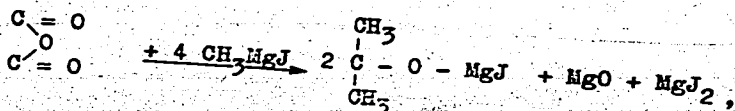


und zugleich die Anlagerung stattfindet. Zersetzt man nun das restliche Methylmagnesiumjodid mit einem Überschuß eines aktiven Wasserstoff enthaltenden Stoffes, z.B. Anilin, so wird das nicht addierte bzw. in Reaktion getretene Reagens Methan bilden. Der Vergleich mit einem Blindversuch gäbe dann die Verseifungszahl wenn:

(1) die "Ester" und Säuren 17) tatsächlich zwei Mole der Magnesyilverbindung "addieren" ;



was alle unter IV 2, a) und b) (S. 6) angeführten Stoffe einschließlich der Kohlenensäuren normalerweise^{+) (bei Gegenwart von einem Überschuß an Grignardreagens) tun, mit Ausnahme der Säureanhydride, die (ein), zwei oder vier Mole 18) der Magnesiumverbindung addieren können:}



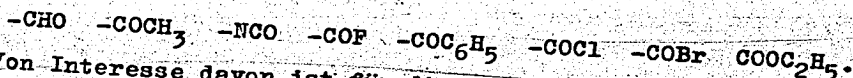
der Aldehyde, die ein Mol addieren, und einiger Peroxyde, deren Verhalten gegen Grignardreagens nicht bekannt ist;

(2) die "Ester" praktisch nicht enolisiert sind, da sonst das Magnesiumjodid mit den gebildeten Hydroxylgruppen reagiert und dadurch das Gleichgewicht zu Gunsten der Enolbildung verschiebt. Die wirkliche Sachlage ergibt sich aus der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung des desmotropen Gemisches und der Reaktionsgeschwindigkeit der zwei Grignardreaktionen. Ein wesentlicher Fehler in dieser Richtung ist unter den Bedingungen, bei denen gearbeitet wurde, nicht zu erwarten.

Der mit Grignardreagens erhaltene Wert der Verseifungszahl ist in Wirklichkeit weit kleiner als der mit Hilfe der präparativen Verseifung. Er wird interessanterweise aber fast identisch mit diesem, wenn man annimmt,

^{+) wenn sie (bei der Versuchstemperatur) in Reaktion treten.}

daß die nach der Alkoholatbehandlung vorhandenen Säuren (die Säurezahl steigt ungefähr um das 3- bis 4-fache) nicht, dagegen die verbleibenden "Ester" quantitativ mit der Magnesyilverbindung reagieren. Daraus bestimmte Schlüsse auf die Reaktionsfähigkeit von im gealterten Öl vorhandenen Säuren, normalen Estern, Lactonen, Säureanhydriden usw., gegen Grignardreagens zu ziehen, ist jedoch nicht möglich. Jedenfalls wäre die Kenntnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Gruppen bei der Umsetzung mit Grignardreagens eine große Erleichterung bei der Auswertung der Grignard-Analysen. Natürlich ist die sonstige Struktur der Verbindung, ihre Löslichkeit, die Löslichkeit der Zwischenreaktionsprodukte mit Grignardreagens usw. zu berücksichtigen. (Z.B. gibt nach Houben¹⁸) das Citraconsäureanhydrid mit Methylmagnesiumjodid eine fast "explosionsartige Reaktion", während Bernsteinsäureanhydrid Wochen bzw. Monate zur Reaktion braucht.) Nach C.E. Entemann¹⁹) soll die Abnahme der Reaktionsfähigkeit wie folgt verlaufen:



Von Interesse davon ist für diese Arbeit nur die größere Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe relativ zur Estergruppe.

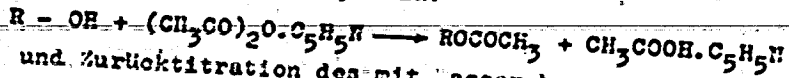
3. Nachweis und Bestimmung von freien Hydroxylgruppen
 (Hydroxylzahl, angegeben in mg KOH/g Öl):

- a) Acetylierung in Gegenwart von Pyridin.
 Erfast werden: Primäre, sekundäre und ausnahmsweise tertiäre Alkohole, (Enole), Phenole.
- b) Bestimmung des aktiven Wasserstoffes mit Grignardreagens.

Erfast werden: Stoffe wie in a), mit quantitativer Erfassung der tertiären Alkohole, der unter IV 1 (Säurezahl) angegebenen Stoffe, Enole und sonstiger aktiven Wasserstoff enthaltender Körper, z.B. Kohlenwasserstoffe, (wie Cyclopentadien²⁰), Inden und Fluoren²¹)
 Es ist fraglich, ob es sich überhaupt um durch die V.Z. erfaßbaren Stoffe handelt (s.a. S.14 und 31)

besw. deren Derivate), =CH Gruppen, aktivierte normale Kohlenwasserstoffbindungen wie $C_6H_5CH_2COOCH_3$ 22) usw.

Zu a: Die Acetylierung erfolgte im Prinzip nach der Methode von Verley-Bölsing, also mit Essigsäureanhydrid unter Verwendung von Pyridin:



und Zurücktitration des mit Wasser bezw. wässrigem Alkali verseiften, nicht zur Esterbildung herangezogenen Essigsäureanhydrides und der bei der Acetylierung freigewordenen Essigsäure mit Phenolphthalein als Indikator. Gearbeitet wurde, um den Farbumschlag des Indikators beobachten zu können, in einer Tetrachlorkohlenstofflösung, wobei darauf zu achten ist, daß die überstehende wässrige Lösung praktisch immer die gleiche Konzentration an Natriumacetat und immer die gleiche Temperatur hat.

Der Vorteil dieser Methode ist, daß sie relativ schonend arbeitet und ohne Isolierung des Acetylproduktes oder Entfernung des nicht verbrauchten Anhydrides die Veresterbarkeit direkt zu bestimmen erlaubt. Der Nachteil ist, daß Essigsäureanhydrid trotz der scheinbar milden Bedingungen stark wasserabspaltend wirkt, sodaß z.B. bei Gegenwart von freien Säuren sogar diese zum Teil entweder mit oder ohne Eintritt eines Acetylrestes anhydratisiert werden können. Im Falle der quantitativen Dehydratisierung unter Eintritt eines Acetylrestes bekäme man einen um die Säurezahl zu hohen Wert, bei quantitativer Nicht-Dehydratisierung einen maximal um die Säurezahl zu niedrigen Wert der Hydroxydzahl. Diese zwei Extremfälle sind von vornherein nicht anzunehmen, sodaß der Fehler wesentlich geringer sein muß. Mit reiner Palmitinsäure ergab sich ein positiver Fehler von ungefähr 30% der Säurezahl. (In diesem Modellversuch herrscht die Bildung von Acetyl-acyl-äther vor.)²³⁾ Umesterungen (mit folgender Dehydratisierung der frei

000238

gewordenen Säure) sind bei den gegebenen Bedingungen nicht zu befürchten. Die durch das Pyridin möglicherweise erhöhte Verseifbarkeit der vorhandenen Säureanhydride erscheint nicht in einem Mehrverbrauch an wässriger KOH. Eine Acylierung durch die vorhandenen artigen Anhydride bezw. Laktonringschließung durch Acetanhydrid konnte nicht beobachtet werden.

Aus folgenden Tatsachen und Versuchen kann man sich überzeugen, daß die wegen der Anwesenheit von Säuren an den erhaltenen Werten anzubringenden Korrekturen nicht groß sein können: Starke Erhöhung der Säurezahl durch Verseifung und Vergleich der erhaltenen Hydroxylzahlwerte mit denen, die nach Tschugaeff bestimmt werden. Überführung des vorhandenen neutralen Sauerstoffes durch Natriumalkoholat in Hydroxylgruppen, wobei die Säurezahl stark ansteigt und einwandfreie Bestimmung der H.Z. mit Grignardreagenz. Thermische Decarboxylierung und Behandlung nach IV, 4a (S.13). Die zuletzt genannten Versuche werden erst im nächsten Bericht mitgeteilt. Bei der Erhöhung der Säurezahl ist zu berücksichtigen, daß die bei der Verseifung sich bildenden OH-Gruppen z.B. tertiärer Natur sein könnten und so zwar mit Grignardreagens, aber nicht durch Acetylierung bestimmt werden können. Der Fehler ist aber auch in diesem Extremfall nur ca. die Hälfte der Säurezahl (s. Versuchsteil; Öl S. 275^o23^h)

Zu b: Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach Tschugaeff-Zerewitinoff.

Mit Methylmagnesiumjodid erfaßt man bekanntlich aktiven Wasserstoff durch Methanbildung. In unserem Falle kommen, wie erwähnt, Karboxylgruppen, dann alkoholische, phenolische und durch Enolisation gebildete Hydroxylgruppen in Betracht. Von Kohlenwasserstoffen sei hier vorläufig abgesehen. Durch Vergleich der nach a) und b) erhaltenen Werte kann man dann auf die Gegenwart von tertiären bezw. nicht oder schwer veresterbaren Hydroxylgruppen (auch Enolen) schließen. Die Möglichkeit

der reduzierenden Wirkung des Grignardreagens (auf Carbonylgruppen, Ester usw.) ist zu berücksichtigen, da sich dabei Kohlenwasserstoffe bilden können. Bei Verwendung von Methylmagnesiumjodid, welches Äthan bilden könnte, ist diese Möglichkeit vorläufig zu vernachlässigen. 24)

Zu den Analysen mit Grignardreagens ist allgemein zu bemerken, daß sie je nach der Versuchstemperatur und Konzentration verschiedene Werte ergeben, was auf die Reaktionsträgheit einzelner Verbindungen oder auf Verschiebung des Tautomeriegleichgewichtes zurückzuführen sein kann. Vorläufig wird das Reagens bei Zimmertemperatur und 90°C je 20 Minuten einwirken gelassen. Höhere Temperaturen können nicht ohne weiteres angewendet werden, da der zur glatten Reaktion hier verwendete Äther (an dem nach Meisenheimer die Magnesyilverbindungen komplex angelagert ist) sonst ebenfalls mit dem Methylmagnesiumjodid reagieren würde. Da das Grignardreagens auch mit molekularem Sauerstoff reagiert 25), ist bei exakten Bestimmungen das zu untersuchende Öl luftfrei zu machen. Die Menge des gelösten Sauerstoffes ist jedoch im allgemeinen sehr gering. Das Grignardreagens, dessen Wirkungswert einmal bestimmt wurde, ist zwangsläufig vor der Luft einwirkung absolut zu schützen und ändert dann, im Dunkeln aufbewahrt, praktisch seinen Wirkungswert selbst nach Monaten nicht.

Die erhaltenen Resultate sind gut reproduzierbar.

4. Nachweis und Bestimmung des "neutralen" Sauerstoffes (angegeben in mg KOH/g Öl):

a) Behandlung mit Natriumalkoholat in alkoholischer Benzollösung bei Temperaturen über 150°C und Bestimmung der resultierenden Hydroxylgruppen nach IV 3.

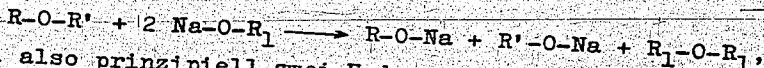
Erfast werden können: Ätherartige Körper, Ketone (Aldehyde) und Peroxyde.

b) Behandlung mit Grignardreagenz bei Temperaturen unter 100°C und Bestimmung der ohne Kohlenwasserstoffentwicklung verbrauchten Magnesiumverbindung.

Erfasst werden können: Ketone (Aldehyde), Peroxyde und die nach IV-2 bestimmten Stoffe, Karbonsäuren und "geschwächte" Ätherbrückenbindungen.

Zu a) Natriumalkoholat wurde bei 155°C durch 5 Stunden auf das Öl in zugeschmolzenen Bombenröhren einwirken gelassen und dann das Öl quantitativ zurückgewonnen. Da die resultierende Hydroxylzahl bei Reaktionstemperaturen von 130 bis 200°C praktisch die gleiche bleibt, wird die Reaktion bei 155°C als quantitativ angenommen. Die Verseifungszahl bleibt bis 200°C ebenfalls praktisch unverändert, so daß eine Reduktion der "Ester" zu Alkoholen nicht stattfindet. Eine Anlagerung von Hydroxylgruppen (Alkohol) an Doppelbindungen usw. ist nicht anzunehmen, da bei thermisch verschieden beanspruchten Ölen die resultierende Hydroxylzahl konstant bleibt. Die Möglichkeit noch unwahrscheinlicherer Annahmen von "abwegigen" Bildungen von Hydroxylgruppen sei erwähnt, ohne erörtert zu werden. Eine Sekundärbildung der so nachgewiesenen Sauerstoffverbindung aus vorhandenen Hydroxylgruppen bei hohen Temperaturen (Ketonbildung durch Dehydrierung, Ätherbildung durch Dehydratisierung) konnte nicht beobachtet werden.

Wie erwähnt, kann durch die Behandlung mit Natriumalkoholat entweder eine Reduktion von Karbonylverbindungen (Ketonen) oder eine Ätherbrückenspaltung eintreten. Letztere würde etwa nach folgendem Schema vor sich gehen:



wobei also prinzipiell zwei Hydroxylgruppen pro Mol entstehen könnten.

Peroxyde und Aldehyde sind hier wegen der großen thermischen Beständigkeit der Verbindung im gealterten Öl +) und der Resistenz gegen alkoholische Lauge und Säuren kaum in Betracht zu ziehen.

Da zur Alkoholatbehandlung wasserarmer Alkohol (abs. Alkohol von Kahlbaum) verwendet wurde, ist auch mit +) z.B. bei 400°C

der Möglichkeit von Umesterungen in Äthylester zu rechnen, wodurch zusätzliche Hydroxylgruppen im Öl nachweisbar würden.)

Eine Diskussion sämtlicher Möglichkeiten, die sich bei der Einwirkung von Natriumalkoholat ergeben, würde zu weit führen.

Zu b: Die Magnesyilverbindung wurde bei 90°C (100°C) in verschiedener Konzentration auf das oxydierte Öl einwirken gelassen. Die erhaltenen Werte können, wie erwähnt, außer den Karbonylverbindungen (nicht zu Säuren verseifbaren Peroxyden und Äthern) praktisch Karbonsäuren und verseifbare Stoffe erfassen. Bei der Besprechung der Verseifungszahl (IV,2) wurde gezeigt, daß nach der Behandlung eines gealterten Öles mit Natriumalkoholat eine bestimmte "Additionsfähigkeit" für Grignardreagens verbleibt, die jedoch nur einem Teil der durch die Verseifungszahl bestimmbaren Stoffe, entspricht. Ob und inwieweit nun diese Additionsfähigkeit auf primär im Öl schon vorhanden gewesene Stoffe, wie Ester, Laktone, Säureanhydride, Säuren usw. oder auf erst sekundär bei der Alkoholatbehandlung gebildete Körper, wie durch Verseifung der "Ester" gebildete Säuren (die Säurezahl steigt auf ungefähr das 3- bis 4-fache) zurückzuführen ist, kann vorerst nicht gesagt werden. Die Möglichkeit, daß es sich hier um nicht durch die Verseifungszahl erfaßbare Stoffe handelt, sondern um irgendwelche nicht mit Natriumalkoholat reagierende Verbindungen (Äther, schwer reduzierbare Ketone usw.) ist natürlich nicht auszuschließen. Es ist also zunächst unbestimmt, was bzw. wieviel von dem direkt durch Grignardreagens bei einem gealterten Öl gefundenen Wert abziehen ist, um eine Beziehung zu den nach IV, 4a, erfaßbaren Stoffen zu bekommen.

Man kann jedoch den Sachverhalt sofort genügend klären, wenn man die Grignard-Additionsfähigkeit der

+) Dies dürfte hier jedoch kaum eine Rolle spielen (s.a. Versuch mit 96%igem Alkohol a.S.22)

"Ester" und der bei der Alkoholatbehandlung daraus resultierenden Säuren, unbekümmert um ihre absolute Größe, relativ zueinander kennt. Man führt zu diesem Zwecke eine schonende präparative Verseifung, evtl. unter den Bedingungen der Alkoholatbehandlung (abgesehen von den hier anzuwendenden tieferen Temperaturen), durch. (S. Versuchsteil). Der Einfluß der bei der Alkoholatbehandlung möglicherweise eintretenden Umesterungen, welche die Additionsfähigkeit für Grignardreagens ebenfalls ändern könnten, ist am besten durch Vergleich der mit wasserhaltigem und absolutem Alkohol durchgeführten Alkoholatbehandlungen zu bestimmen. Die eben erwähnte präparative Verseifung gibt jedoch auch da genügende Anhaltspunkte.

Ohne zu sehr in das Spekulative zu geraten, mußten hier einige vereinfachte Möglichkeiten angedeutet und besprochen werden, um ein halbwegs klares Bild der Situation und der vorhandenen Differenzierungsmöglichkeiten zu geben.

Am Schluß des Versuchsteiles wird an Hand von Beispielen der wahrscheinlichste Sachverhalt dargelegt und gezeigt, daß trotz der etwas verwischten Sachlage befriedigende Aussagen gemacht werden können. +)

V. Durchführung der Versuche

1. Oxydation (Alterung) der Kohlenwasserstofföle:

Um allgemeinere Angaben über das Oxydationsverhalten von raffinierten Kohlenwasserstoffölen (Flugmotorenölen) machen zu können, wurden zwei paraffinbasierte (P_g und P₈), ein naphthenbasiertes (N) und ein synthetisches Öl (S) untersucht.

+) Ein vereinfachtes Übersichtsschema der erfaßbaren Sauerstoffbindungsformen befindet sich aus S. 36

Zahlentafel 1
Einige Kennzahlen der Öle.

Bez.d. Öle	Dichte D ₂₀	Refraktion n _D 20	Mol-Gew. N.G.	Viskosität E 50
Pg	0,882	1,4878	691	23,2
Ps	0,890	1,4927	715	24,2
N	0,911	1,5019	612	19,8
S	0,854	1,4736	730	20,6

Die Oxydation erfolgte in einem zur Hälfte offenen Stahlgefäß (30 cm ϕ , 9 cm Höhe) in Chargen zu 2 bis 3 kg. Die Temperatur des Öles, welches in einem Zinbad erwärmt wurde, ist auf $\pm 1^\circ\text{C}$ konstant gehalten worden. Während der Alterung, die nur tagsüber erfolgte, wurde gerührt (Eisenrührer 10x3cm Flügelfläche). Die ganze Apparatur befand sich in einem gut ziehenden, zur Hälfte geschlossenen Abzug.

Aus Folgendem sind die jeweiligen Bedingungen der "Alterung" zu entnehmen. Die Bezeichnung der Öle ist so gewählt, daß der erste Buchstabe den Charakter des zu Grunde liegenden Öles angibt, während der Zahlenindex die Temperatur und die Dauer der Erhitzung charakterisiert. Nach dem Zahlenindex folgende Buchstaben deuten die weitere Behandlung des Öles an.

P_g 250° 23^h: Einwaage 2500 bis 3000 g, bei 250°C 23 Std. gealtert. Aschengehalt des oxydierten Öles 0,21 mg/g.

P_R 275° 23^h: Einwaage 2720g, bei 275°C 23 Std. gealtert. Flüchtigkeit 24,5%.

P_R 275°: Einwaage 2930 g. Es wurden nach 7,5, 15, 23, 31, 38,5, 46, 53,5 Std. Proben zu je 100 bis 160 g entnommen. Nach 60 Std. wurde mit Oxydation aufgehört; es verbleiben 710g eines pechartigen Stoffes. Die Flüchtigkeit ist ca. 40,5%.

P_R 300°: Einwaage 2860g. Nach 8, 16 Std. wurden Proben zu je 50g entnommen. Gesamtdauer der Alterung 23 Std. Die Flüchtigkeit beträgt 42,6%.

000241

P_g 300° H₂O: Einwaage 2780g. Es wurde zusätzlich feuchte Luft (50 l/h; 2,9g H₂O/h) durchgeleitet. Probenahme nach 8, 16 Std. je 50 g. Gesamtdauer: 23 Std. Flüchtigkeit 49,8%.

P_s 250° 23^h: Einwaage ca. 3500g, (bei 250°C 23 Std. gealtert)

N 250° : Einwaage 2650g. Die Proben wurden nach 8, 16 Std. (60 und 90g) entnommen. Gesamtdauer: 23 Std. Flüchtigkeit: 24,3%

S 275° : Einwaage 1750g. Probenahme nach 9, 17 Std. (85 und 80 g). Gesamtdauer: 23 Std. Flüchtigkeit 41,6%.

(Die Flüchtigkeiten beziehen sich jeweils auf die Gesamtdauer der Alterung).

Die Asphaltbestimmungen, die im Prinzip nach Holde "Kohlenwasserstofföle und Fette 1933" gemacht wurden, (bei der Bestimmung des Hartasphaltes wurde Petroläther 30 bis 50°C Siedebereich von Kahlbaum statt Normalbenzin genommen), ergaben:

P_g 250° 23^h : Weder Hart- noch Weichasphalt

P_g 275° : bis zu einer Alterungsdauer von 38,5 Std. keinerlei Asphalt

P_g 275° 46^h : 5,4% Weichasphalt, kein Hartasphalt

P_g 275° 53,5^h : 15,0% Weichasphalt, kein Hartasphalt

P_g 275° 60^h : 22,1% Weichasphalt und Spuren Hartasphalt

P_g 300° 23^h : Spuren Weichasphalt, kein Hartasphalt

P_g 300° H₂O 23^h : Spuren Weichasphalt, kein Hartasphalt

S 275° 23^h : Kein Weichasphalt, kein Hartasphalt

2. Säure- und Verseifungszahl:

Die Säure- und Verseifungszahl wurde nach Holde "Kohlenwasserstofföle und Fette 1933" mit der 10-fachen Menge der Einwaage an Benzol-Alkohol (96%ig) 2:1 mit Alkali-blau 6 B als Indikator (1%ige Lösung in 96%igem Alkohol) be-stimmt. Wenn nicht anders angegeben, wurde eine Stunde mit n/2 alkohol. Kalilauge verseift. Aus Zahlentafel 2 u. 3 ist an einigen Beispielen der Einfluß der Stärke des Alkalis, der Dauer der Verseifung usw. ersichtlich.

Zahlentafel 2

Abhängigkeit der Säure- u. Verseifungszahl von der Dauer der Alterung.

	P g 275°							
Dauer der Alterung	7,5	15	23	31	38,5	46	53,5	60
S.Z. n/10 KOH	0,38	0,59	0,96	1,42	1,74	1,76 ⁺⁾	2,06	2,21
V.Z. n/10 KOH	1,15		3,54	4,62	5,78	8,04	10,68	11,23
n/2 KOH			4,43	6,88	8,21	10,13	14,95	17,24

Zahlentafel 3

Abhängigkeit der Verseifungszahl von den Verseifungsbedingungen.

	P g 275° 23 ^h			
Dauer der Verseifung in Stunden	0,5	1	3	7
V.Z. n/10 KOH	3,32	3,54	4,18	5,27
n/2 KOH	4,07	4,43	4,92	

	S 275° 23 ^h		
n/10 KOH		6,41	6,8
V.Z. n/2 KOH	8,35	8,90	9,25
2n KOH	9,0		10,6

+) Bei dieser S.Z.-Bestimmung war der Farbumschlag besonders schlecht zu sehen.

Eine Bestimmung der Säureanhydride durch Titration mit alkoholischer Lauge des mit Pyridin vorbehandelten Öles (Versuch, die Verseifbarkeit der Anhydride gegen Wasser bzw. wasserhaltigen Alkohol zu erhöhen) mißlang.

3. Hydroxylzahl:

Die Acetylierung erfolgt in einem 100 ccm Erlenmeyerkölbchen mit eingeschliffenem Stopfen bzw. mit eingeschliffenem Steigrohr, dessen oberes Ende kapillar ausgezogen ist. Es wird eine bestimmte Einwaage (7,00g) des getalterten Öles gemacht, zu welcher eine Lösung, bestehend aus 10 Teilen Essigsäureanhydrid, 50 Teilen Pyridin und 115 Teilen Tetrachlorkohlenstoff, aus einer Bürette hinzugefügt wird (15,00 ccm). Das verschlossene Kölbchen wird über Nacht stehen gelassen, dann mit dem Steigrohr versehen und auf dem Wasserbad 3 Std. bei 65 bis 75°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird zu dem Reaktionsgemisch eine Lösung von 3 Gew.-Teilen Natriumacetat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) auf 10 Vol. Teile Wasser zugesetzt (10 ccm) und unter Kühlen eine Minute vorsichtig geschüttelt. Dann läßt man aus einer Bürette ungefähr 75% der aus einem Blindversuch ermittelten Menge von $n/2$ NaOH zufließen und schüttelt eine halbe Minute. Nach Zufügen von 2 bis 3 Tropfen Phenolphthalein titriert man bis zur Rosafärbung. Von jetzt ab wird jeweils eine Minute geschüttelt, Indikator zugegeben und titriert bis die Rosafärbung bestehen bleibt. Der Unterschied zwischen dem so erhaltenen Verbrauch an $n/2$ NaOH und dem für einen Blindversuch mit Frischöl ermittelten ergibt die Zunahme an freien Hydroxylgruppen.

Um den Einfluß der freien Säuren bzw. der vorhandenen Anhydride, unabhängig von der Gegenwart von Essigsäureanhydrid, zu finden, wurde das Öl mit Pyridin-Tetrachlorkohlenstoff (ohne Anhydrid) ganz wie oben behandelt und nach Zusatz der gleichen Menge Natriumacetatlösung, wie sie beim normalen Versuch schließlich resultiert, titriert. Man ermittelt dadurch den maximalen Fehler, den man machen kann, wenn die Säuren nicht anhydratisiert bzw. die Anhydride

verseift werden. Die erhaltenen Werte machen durchschnittlich 50 bis 75% der Säurezahl aus.

Um die günstigste Reaktionstemperatur für die Analysen zu finden, wurden mit einem goalterten Öl folgende Versuche gemacht:

Zahlentafel 4

Dauer der Erwärmung h	1	1	3	5,75	5,75	17
Ungefähre Temperatur °C	70	100	70	70	100	20
Hydroxylzahl mg KOH/g	5,2	5,05	5,6	5,55	3,30	4,1

Man sieht, daß die Temperatur von 100°C (siedendes Wasserbad) zu einer Erniedrigung der Werte führt. Zugabe von 0,15% Wasser vor der Erwärmung ändert die Werte nicht. Die Resultate bleiben auch gleich, wenn man vorher mit Pyridin-Tetrachlorkohlenstoff 3 Std. bei ungefähr 70°C behandelt und dann nach Zugabe von Essigsäureanhydrid weitere 3 Std. erwärmt.

Der Anstieg der Hydroxylzahl mit der Alterung wird am Beispiel von P_g 275^o23^h gezeigt:

Zahlentafel 5

Dauer d. Alterung Std.	7,5	15	23	31	38,5	53,5	60
Hydroxylzahl mg KOH/g	2,97	4,27	5,60	6,78	7,30	8,00	8,10

Die in diesem Bericht angegebenen Hydroxylzahlen werden so, wie sie erhalten wurden, ohne irgendwelche Korrekturen angegeben. In der Besprechung der Versuche wird auf ihre wahrscheinlichen Effektivwerte hingewiesen.

Die Reproduzierbarkeit ist gut, wie man aus den Hydroxylzahlen für P_g 250^o23^h und P_g 275^o23^h ersehen kann, die im Verlaufe eines Jahres erhalten wurden:

P_S 250°23^h : Differenz an n/2 NaOH zum Blindversuch: 1,00, 0,98, 1,02, 1,08, 1,10, (1,24), 1,10
 P_S 275°23^h : Differenz an n/2 NaOH zum Blindversuch: 1,98, 2,00, ,195, 2,17, 2,11, 2,07, 1,98, 2,04.

Verwendet wurde eine normale in 1/10 ccm geteilte geeichte Burette, soda3 die Streuung in den Ablesefehlern liegen kann.

4. Behandlung mit Natriumalkoholat.

In einem (50 ccm) Erlenmeyerkolben werden 20g des zu untersuchenden Öles eingewogen und mit 50 ccm Benzol in ein Durobaxbombenrohr gespült. Die Benzollösung wird mit 40 ccm einer Natriumalkoholatlösung (4g Natrium werden mit 100 ccm abs. Alkohol +) in einem Erlenmeyerkölbchen mit Steigrohr und Bunsenventil zur Reaktion gebracht), vorsichtig überschichtet, das Rohr zugeschmolzen, das Reaktionsgemisch evtl. durch Erwärmen in Lösung gebracht und in einem Bombenofen z.B. 5 Std. auf 155°C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Rohres wird der Inhalt in einen 100 ccm Fraktionierkolben gespült (je einmal mit Benzol und abs. Alkohol nachspülen) und bei 65 bis 70°C Ölbadtemperatur bis auf 20 mm Hg im Stickstoffstrom eingedampft. Der Rückstand wird im Stickstoffstrom auskühlen gelassen, mit 100 ccm Äther in einen Scheidetrichter gebracht und unter Kühlen mit 30 ccm Wasser kurz geschüttelt. Unter Kühlen werden jetzt 20 ccm 20%iger Schwefelsäure, welche 10% Natriumsulfat enthält, in 3 Portionen zugefügt und 10 Minuten geschüttelt. Nach dem Absitzen läßt man die untere wässrige Schicht möglichst quantitativ ab (evtl. unter Zugabe von etwas festen Natriumsulfat), schüttelt nochmals mit 30 ccm einer gesättigten wässrigen Natriumsulfatlösung aus, läßt die Waschflüssigkeit ab und trocknet jetzt die Ätherlösung mit geglühtem Natriumsulfat. Nach Abfiltrieren in einen 100 ccm Fraktionierkolben wird der Äther abdestilliert und der Rückstand schließlich eine Stunde bei 10mm Hg bei 90 bis 95°C Ölbadtemperatur (60°C genügen bei dünnflüssigen Ölen ebenfalls) im Stickstoffstrom "getrocknet".

verwendet wurde "abs. Alkohol" von Schering-Kahlbaum

Um die Ordnung der Reaktion festzustellen, wurde ein Vorversuch im gewöhnlichen, mit elektrischer Heizung auf $\pm 1/2^\circ\text{C}$ konstant zu haltenden Bombenofen durchgeführt. Die erhaltenen Resultate ließen jedoch vorläufig von einer weiteren Verfolgung der Kinetik der Reaktion absehen:

$P_g 275^\circ 23^h$ wurde bei 105°C Luftbadtemperatur durch 215, 400 und 775 Min. erhitzt. Die resultierenden effektiven Hydroxylzahlen sind: 3,7, 3,4, 5,4 mg KOE/g.

Bei Verwendung von 96%igem Alkohol zur Herstellung der Natriumalkoholatlösung bekommt man praktisch dieselben Kennzahlen (einschl. Säure- u. Verseifungszahl) wie mit "abs." Alkohol.

In Zahlentafel 6 werden die Resultate der Natriumalkoholatbehandlung auf die verschiedenen gealterten Öle wiedergegeben. Zugleich sind, auch des Vergleiches wegen, die bisher bekannten Kennzahlen: S.Z. und V.Z. angegeben.

Zahlentafel 6

Behandlung verschiedener gealterter Kohlenwasserstofföle mit Natriumalkoholat.

Gealterte Öle		Vor der Natriumalkoholatbehandlung			Nach der Natriumalkoholatbehandlung					
Nr.	Bez.	S.Z.	V.Z.		H.Z.	S.Z.	V.Z.		H.Z.	Eff. H.Z.
			n/10	n/2			n/10	n/2		
1	P_g	0,0	0,04		0,0					
2	$P_g 250^\circ 23^h$	0,71	2,50		3,1	2,43	3,55		0,1	0,1
3	$P_g 275^\circ 23^h$	0,98	3,47	4,43	5,6	3,50	5,30	6,12	8,4	5,3
4	$P_g 275^\circ 38,5^h$	1,77	5,78	8,20	6,95	6,50	8,75		15,2	9,6
5	$P_g 300^\circ 23^h$	1,45	4,70	6,42	7,2	4,6	8,10		20,4	13,45
6	$P_g 300^\circ 23^h H_2O$	1,65	6,75		7,3	6,1	11,3		19,8	12,6
7	$P_s 250^\circ 23^h$	0,67	2,6		3,9	2,2	4,14		20,6	13,3
8	$N 250^\circ 23^h$	1,15	3,90		5,0	5,15	7,36		10	6,1
9	$S 275^\circ 23^h$	1,92	6,40	8,90	8,1	7,25	10,5	11,5	25	16,9

Die Zweckmäßigkeit der Verwendung von Natriumamylat statt -Äthylat und der Vermeidung der Bombenröhren wird noch geprüft werden.

5. Analysen mit Grignardreagens:

Die Magnesiumverbindung wurde aus 250 ccm über Natrium destillierten Iso-Amyl-Äther, 19g Magnesium und 70g Jodmethan unter Stickstoff hergestellt. Der Überschuss des Methyljodids wurde im Vakuum bei 50°C Ölbadtemperatur mit Stickstoff vertrieben und das Reaktionsgemisch vom verbleibenden Magnesium unter Stickstoff abfiltriert.

Die Durchführung der Analyse erfolgt mit Hilfe der in Abb. 1 dargestellten Apparatur. Diese besteht aus einem Vorratsgefäß von 300 ccm Inhalt (A), einer Bürette (B), die 10 bzw. 5 ccm faßt und in 1/10 ccm geteilt ist, aber auf 1/100 ccm noch genau ablesbar ist. Das Zwischenstück (C), das Reaktionsgefäß (D), das Einleitungsrohr (F), der Aufsatz (E) und die Bürette sind mit Normalschliffen versehen.

Die Füllung des Vorratsgefäßes erfolgt (nachdem man die Luft in (A) und (B) ganz durch trockenen Stickstoff verdrängt hat), ohne das Reagens mit Luft in Berührung zu bringen, da sonst Ausscheidungen auftreten, die das Bürettenausflußrohr verstopfen könnten. Die Bürette wird gefüllt, indem man im Gefäß (A) mit Stickstoff +) Überdruck erzeugt. Das Ablassen der Bürette hat bei kommunizierenden Gasräumen von (A) und (B) zu erfolgen. Das Ende der Bürette ist kapillar ausgezogen und mit einem Stück Gummischlauch mit Glasstäbchen verschlossen. ++)

Zur Analyse werden 2,5g Öl mit Hilfe von 8,0 oder 4,0 ccm Anisol (über Natrium destilliert) in den weiten Schenkel des vorher warm und immer gleichartig zu trocknen- den Gefäßes (D) +++)) gebracht und das Zwischenstück (C) mit

+)) Die Osram-Glühlampen-Ges. Berlin liefert Stickstoff mit nur 1/100000% Sauerstoff.

++) Der Gummi wird vor jeder Verwendung des Reagens n. Ablassen einer geringen Menge desselben u. nach jedem Öffnen gewechselt; ein ungünstiger Einfluß des Gummis auf das Reagens konnte so nicht bemerkt werden.

+++)) Am besten b. 110°C zu trocknen, besonders wenn die Reaktionsgefäße schon längere Zeit zur Analyse verwendet wurden.

Apizcofett (nur die obere Hälfte des Schliffes einfetten) auf das Reaktionsgefäß gesetzt. Die Luft wird mit Hilfe des Einleitungsrohres (F) aus dem Gefäß (D) mit Stickstoff verdrängt (abwechselnd 4 mal je 5 Min. die Schenkel ausblasen). Das jetzt geschlossene Rohr (F) wird nach Umschalten des Stickstoffes auf Hahn (4) (Luft aus Hahnansatz verdrängen) im Stickstoffstrom vorsichtig (unter Zuhilfenahme eines trockenen Tuchstreifens, welcher um das Rohr und den Schliff gelegt wird) herausgehoben und durch den Bürettenansatz nach Entfernen des Gummis vorsichtig in (C)(D) eingetaucht. Zwischen den Schliffen wird ein Streifen Filtrierpapier gezwängt, um ein Entweichen des strömenden Stickstoffes zu ermöglichen. Nach Befestigen von (C) an (E) (mit Spiralfedern) wird eine bestimmte Menge Grignardreagens (3 bis 4 cm) in den schmalen Schenkel von (D) einfließen gelassen.

Nach vorsichtigem Entfernen der Bürette und Aufsetzen von (E) (welches zur Aufnahme einer bestimmten Menge mit Anisol 1:1 verdünnten Anilins (2 cm) dient), wird zuerst Hahn (5), dann Hahn (4) geschlossen. Das so gefüllte Reaktionsgefäß wird nun mit dem Dreiweghahn der Gasauffangbürette verbunden, die Luft zwischen dem Hahn (4) und der Bürette durch Stickstoff verdrängt und nach Druckausgleich des austemperierte Reaktionsgefäßes mit der Bürette in Kommunikation gebracht. Der weitere Gang der Analyse ergibt sich von selbst. Es ist günstig, immer mit dem gleichen Unterdruck (2 bis 5 cm Quecksilbersäule) beim Schütteln des Reaktionsgemisches zu arbeiten.

Die Dauer der Einwirkung war bei 90°C durchwegs 20 Minuten, während in der Kälte (20°C) solange (unter wiederholtem Schütteln) gewartet wurde, bis sich innerhalb von 5 Minuten das abgelesene Volumen nicht mehr änderte. Die Temperatur der Wanne wird während des ganzen Versuches ähnlich der Außentemperatur und konstant gehalten. Die Erwärmung des Reaktionsgemisches (auf 90°C) erfolgt in einem neben der Wanne befindlichen Wasserbad.

Die Auffangburette hat einen Inhalt von 100ccm. Die Blindwerte sollen nicht mehr als 80 ccm betragen. In Zahlentafel 7 sind die mit Grignardreagens erhaltenen Resultate den durch Acetylicrung bestimmten gegenübergestellt bzw. die durch Natriumalkoholatbehandlung erhaltenen Resultate mit denen, die durch Einwirkung der Magnesyilverbindung auf das gealterte Öl bekommen wurden, in Relation gebracht.

Die verwendete Grignardlösung war bei den Versuchen 1 bis 7 und 11 bis 15 (Zahlent.7) ungefähr 0,9 Molar, bei den Versuchen 8, 9 u.10 ca. 1,3 molar. Das Reaktionsgemisch war im nicht umgesetzten Zustand (mit Ausnahme von Versuch 10 (0,4 molar)) 0,25 bzw. 0,28 molar inbezug auf Methylmagnesiumjodid. Beim Vergleich der Resultate ist natürlich auf die Bedingungen der Temperatur, Konzentration und Zeit Rücksicht zu nehmen. Unter den angeführten Versuchsbedingungen macht sich nur der Einfluß der Temperatur stärker bemerkbar.

Die Reproduzierbarkeit beträgt:

- bei der Bestimmung von aktivem Wasserstoff $\pm 0,25$ ccm Methan das ist ungefähr $\pm 2\%$ vom Wert;
- bei der Bestimmung der Blindwerte (Wirkungswerte) $\pm 0,5\%$;
- bei der Bestimmung der Grignardreagens addierenden Sauerstoffgruppen $\pm 0,5$ ccm Methan⁺

Bei exaktem Arbeiten ändern die 300 ccm Grignardreagens bis zum letzten ccm ihren Blindwert nicht.

6. Präparative Verseifung:

Die präparative Verseifung wurde ähnlich der normalen Bestimmung der Verseifungszahl vorgenommen. Die einzelnen Bedingungen sind aus Zahlent.8 bzw. deren Legende und z.T. aus Zahlent.7 ersichtlich. Die Aufarbeitung des verseiften Öles erfolgte genau wie in V,4 nach der Behandlung mit Natriumalkoholat. Die zugefügte Menge Schwefelsäure wird, entsprechend dem vorhandenen Alkali so bemessen, daß die nach der Neutralisation resultierende wässrige Lösung bei Durchführung von mehreren Versuchen u. Mit teilwertbildung verringert sich die angegebene maximale Fehlergrenze natürlich wesentlich; ebenso bei Durchführung von Serienanalysen.

sung ungefähr 2%ig an Schwefelsäure ist.

Wie im allgemeinen Teil erwähnt, war der Zweck der präparativen Verseifung der, zu sehen, wie sich die Hydroxylzahl nach der Verseifung (durch Acetylierung bestimmt) im Verhältnis zur erhöhten Säurezahl bezw. zu der nach Zerewitinoff erhaltenen Hydroxylzahl stellt, um daraus Schlüsse auf Säureanhydride und den Einfluß der Säuren auf die Acetylierungsmethode ziehen zu können und weiter, ob und in welchem Ausmaße sich durch die Verseifung und darauffolgende Aufarbeitung die Additionsfähigkeit für Grignardreagens geändert hat (s. Zehlent. 7, Versuch 9, 10 u. 15). Schließlich wird die maximal erreichbare und wahrscheinlich dem Effektivwert nahekommende Verseifungszahl auf diese Art bestimmt. Bei Versuch 2 sollten evtl. vorhandene Acetale durch Bildung von OH-Gruppen erfaßt werden.

Zahlentafel 8

Änderung der Kennzahlen nach der präparativen Verseifung.

Nr.	Bezeichnung	S.Z.	S.Z. Zunahme	V.Z.		H.Z. durch Acetylierung bestimmt	H.Z. Zunahme	H.Z. n. Zerewitinoff		
				n/10	n/2			b. 20°	b. 90°	Zunahme
1	P _g 275° 23 ^h	2,84	1,86	3,69						
2		1,69	0,71	3,32		6,45	0,85			
3		2,47	1,49	4,21		5,60	0,0			
4		2,45	1,47	2,96		5,65	0,05			
5		3,65	2,67			5,4	-0,2			
6	P _g 300° 23 ^h	4,0	2,55	6,65		8,08	2,48			
7		7,07	5,15			8,1	0,9		14,10	1,3
8	S ₂ 275° 23 ^h	6,72	4,80	10,0	13,86			10,8		1,92
9		6,68	4,76		11,36	10,2		10,53		1,65
							2,1	10,72	14,07	3,49 ^{+))} 1,84 ⁺⁺⁾

+) Zunahme b. 90° C

++) Zunahme b. 20° C

Zu Zahlentafel 8 (Versuchsbedingungen) :

- 1) 16 g P_g 275°23^h, 160 ccm Benzol-Alkohol (2:1),
50 ccm n/10 alkohol.KOH; 1 Std.
- 2) 16 g P_g 275°23^h, 100 ccm Benzol + 50 ccm Alkohol-H₂SO₄
(95g abs.Alk.+5ccm H₂O+3g H₂SO₄);
1 Std. Nach dem Verseifen wird mit alko-
holischer Lauge neutralisiert, dann nor-
mal aufgearbeitet.
- 3) 16 g P_g 275°23^h, 160 ccm Benzol-Alkohol (2:1)
50 ccm n/10 alkohol.KOH; 1 Std.
Nach dem Verseifen wird mit n HCl neu-
tralisiert, dann normal aufgearbeitet.
- 4) 20 g P_α 275°23^h, 200 ccm Benzol-Alkohol (2:1)
100 ccm n/2 alkohol. KOH; 30 Min.kochen,
nach dem Versetzen mit 100 ccm H₂O wei-
tere 30 Min.kochen, im Scheidetrichter
mit soviel Wasser versetzen, daß die Lö-
sung 50% Alkohol enthält, Schütteln, Ab-
lassen und 3 mal mit 50%igem Alkohol, wel-
cher 2 bis 3% Alkali enthält extrahieren
- 5) 18 g P_g 275°23^h, 185 ccm Benzol-Alkohol (2:1)
50 ccm 2n alkohol.KOH; 1 Std.
- 6) 23 g P_g 300°23^h, 230 ccm Benzol-Alkohol (2:1)
57,5 " n/2 alkohol. KOH; 1 Std.
- 7) 16 g S_{275°23^h}, 160 ccm Benzol-Alkohol (2:1)
50 ccm n/2 alkohol. KOH; 2 Std.
- 8) 20 g S_{275°23^h}, 200 ccm Benzol-Alkohol (2:1)
50 ccm n/2 alkohol. KOH; 2 Std.
- 9) 25 g S_{275°23^h}, 250 ccm Benzol-Alkohol (2:1)
62,5 " n/2 alkohol. KOH; 1 Std.

7. Reduktion mit Natrium in Alkohol-Benzol-Lösung.

Die Reduktion wurde durchgeführt, indem auf das in Benzol-Alkohol gelöste, gealterte Öl Natrium in Schrotform bzw. Stücken in der Kälte und am Wasserbad einwirken gelassen wurde. Das Ergebnis ist ähnlich dem der präparativen Verseifung, nur steigt die Säurezahl, Verseifungszahl und Hydroxylzahl noch um ungefähr 15 bis 25% mehr an. Da zu wenig Versuche gemacht wurden, die sich außerdem z.T. nicht reproduzierbar zeigten, kann hier auf diese Resultate nicht näher eingegangen

werden (der Anstieg der S.Z. und V.Z. könnte, abgesehen von Peroxyden usw. durch die Gegenwart von Orthooxysäuren bedingt sein).

9. Versuch einer Isolierung der durch Natriumalkoholat gebildeten hydroxylhaltigen Stoffe.

Durch Veresterung in Gegenwart von Pyridin mit Phtalsäure- und Bernsteinsäureanhydrid wurde versucht, saure Ester zu bilden, um dadurch eine leichtere Trennung von den Kohlenwasserstoffen bewerkstelligen zu können. Die Acylierung ging so schlecht, daß von einem weiteren Versuch abgesehen wurde. Auch die Acylierung der Hydroxylgruppe in Form der Natriumalkoholate 26) führte zu keinem Ziel.

Die Isolation über Natriumalkoholate, u. a. ein Versuch mit tertiärem Natriumbutylat, welches durch die bei der Alkoholatbehandlung gebildeten sekundären-Alkohole unter Bildung der Natriumsalze dieser sekundären Alkoholgruppen umgesetzt werden sollte, 27) ergab ebenfalls kein befriedigendes Resultat. (Das Alkoholatgemisch - erhalten durch Erhitzung im Bombenrohr nach V, 4 - wurde bei 90 bis 150°C Außenbadtemperatur im Vakuum unter Stickstoff zur Trockene eingedampft, in über Natrium getrocknetem Petroläther wiederholt suspensiert und dekantiert (mit Hilfe einer Zentrifuge) und so von den Kohlenwasserstoffen befreit. Die Natriumalkoholate scheinen im Petroläther etwas "löslich" zu sein.)

Ein Isolierungsversuch durch Adsorption an gepulvertem, frischgeglühten Calciumchlorid aus einer trockenen Petrolätherlösung fiel ebenfalls negativ aus.

VI. Besprechung der Versuche.

Es wird an Hand von einigen Beispielen ein grob umrissenes Bild der vorhandenen Sauerstoffbindungen gegeben, ohne auf Einzelheiten einzugehen, da die Zahl der gemachten Versuche nicht genügt, um alle die im allgemeinen Teil angedeuteten Möglichkeiten konkret zu berücksichtigen und auszuwerten. Die aus vorliegenden Versuchen zu ziehenden

Schlußfolgerungen sind für den Zweck der Arbeit ausreichend, sodaß von einer eingehenderen Behandlung vorläufig abgesehen werden mußte.

Die folgende Besprechung des Einflusses der im gealterten Öl vorhandenen Säuren auf die Hydroxylzahl und die dabei auf die Gegenwart von Säureanhydriden gezogenen Schlüsse bedürfen, da sie sich nur auf die einmal durchgeführten Versuche der Zahlentafel 8 (präparative Verseifung) stützen können, noch der endgültigen Bestätigung. Die anderen angeführten Werte sind z.T. Mittelwerte aus zwei und mehreren Versuchen und als gesichert anzunehmen.

1) und 2) Zur Säure- und Verseifungszahl ist nichts zu bemerken. Säureanhydride werden im Zusammenhang mit der Hydroxylzahl besprochen.

3) Zur Hydroxylzahl: Aus Zahlentafel 4 ist ersichtlich, daß die Hydroxylzahlwerte je nach den Versuchsbedingungen schwanken. Die angewendeten Acetylierungsbedingungen (3 Std. bei 70°C) dürften jedoch eine praktisch quantitative Veresterung zumindest der nach der Natriumalkoholatbehandlung erhaltenen sekundären Alkoholgruppen gewährleisten. Vergleiche z.B. Versuch 3 und 5, Zahlentafel 7, bei welchen die Hydroxylzahl nach Zerewitinoff von 8,90 auf 17,46, also um 8,56, die durch Acetylierung erhaltene Hydroxylzahl von 5,6 auf 15,2, also um 9,6 zunimmt. Daß die durch Acetylierung erhaltene Hydroxylzahlzunahme größer ist als die nach Zerewitinoff, kann mit dem Vorhandensein von Enolformen erklärt werden, die durch die Alkoholatbehandlung zugunsten der Bildung sekundärer Alkohole abnehmen müßten. Die Gesamthydroxylzahl nach der Alkoholatbehandlung ist mit Grignardreagenz bestimmt um 2,26 größer als die durch Acetylierung erhaltene. Ob diese Differenz nicht auf die Gegenwart von tertiären Alkoholen, aktiven Kohlenwasserstoffen usw. zurückzuführen ist, kann noch nicht gesagt werden.

Der Einfluß der Säuren auf die Hydroxylzahlbestimmung ist aus Zahlentafel 8, Versuch 1, 3, 5 und 6

(P_g 275°₂₃h und P_g 300°₂₃h) zu entnehmen. Versuchen 1, 3 und 5 zeigt unter Berücksichtigung der auf S.27 angeführten Versuchsbedingungen, daß mit der Stärke der zur Verseifung verwendeten Lauge die Hydroxylzahl stark, aber in gar keinem Verhältnis zur Säurezahl ansteigt. (Bei Versuch 3 wurde nach der Verseifung mit n/10 KOH sofort neutralisiert und erst dann eingedampft, sodaß hier der einwandfreieste Wert vorliegen dürfte). Daraus wäre zu schließen, daß bei der Verseifung mit starker Lauge und der darauffolgenden Aufarbeitung bereits Hydroxylgruppen von dritten Körpern aufscheinen. (Reduktion von Carbonylgruppen)

Aus diesen Versuchen (1, 3) folgt, daß entweder ein Anstieg der Hydroxylzahl eingetreten ist, aber durch die Säurezahl weggetauscht wird (s. allgemeinen Teil) oder daß tatsächlich bei der Verseifung keine neuen Hydroxylgruppen gebildet werden (verseifte Säureanhydride). Eine Vortäuschung von Hydroxylgruppen durch die freien Säuren erscheint nach den angeführten Resultaten ausgeschlossen (Versuch 3). In Versuch 6 (P_g 300°₂₃h) ist die durch Acetylierung erhaltene Hydroxylzahl um 0,4 kleiner als die nach Zerewitinoff bestimmte, sodaß anzunehmen wäre, daß die Zunahme der Säuren (Säurezahlzunahme 2,25) die Hydroxylzahl zu einem kleinen Teil (0,4) wegtäuscht, was mit dem früher erwähnten Versuche im Einklang steht. Der Einwand, daß es sich hier ganz um tertiäre Hydroxylgruppen handeln könnte, ist nicht sehr wahrscheinlich.+) Zu berücksichtigen ist, daß nach der Verseifung weniger Enolgruppen (tertiäre Alkohole) als vor derselben vorhanden sein können. Die Enolbildung (auch von Ketonen) wäre bei der Grignardbestimmung unter Zuhilfenahme verschiedener Lösungsmittel nachzuweisen. Versuch 9 (S₂₇₅°₂₃h) zeigt das gleiche Bild. An den durch Acetylierung erhaltenen Wert dürfte sie demnach kaum eine Korrektur anzubringen und wenn, Die Ester, die bei der präparativen Verseifung hydrolysiert werden, sind zu einem großen Teil Säureanhydride (vgl. die

+) Es dürfte sich hier, wie erwähnt, zumindest z.T. um durch Reduktion entstandene sekundäre Hydroxylgruppen handeln. - Die im Zerewitinoff-Wert enthaltene S.Z. müßte auch exakter bestimmt werden als durch die auf S.18 angegebene Methode.

Hydroxylzahlzunahmen der Versuche 1, 3, (5) 6, 7, 8 u. 9 der Zahlentafel 8).

Diese Feststellungen bedürfen aber, wie gesagt, noch der Nachprüfung und exakteren Klärung. Vor allem ist durch systematische Versuche der Anstieg der Säurezahl relativ zur Hydroxylzahl zu untersuchen, um daraus auf die Reduzierbarkeit der Carbonylgruppen (evtl. auch auf Umesterungen) schließen zu können.

4) Zum "neutralen" Sauerstoff: Aus Zahlentafel 7, Beispiel 11 bis 15, ($S_{275^{\circ}23^h}$) ist folgendes zu entnehmen:

Nach der Behandlung mit Natrium-Alkoholat steigt die Hydroxylzahl (Versuch 12) nach Zerewitinoff auf 26,60, nach Verley-Bölsing auf 25,0 (Zahlent. 6, Versuch 9). Dies entspricht einer Zunahme der Hydroxylzahl von 16,02 und 16,9, während der Grignardreagens addierende Anteil um 17,1 auf 13,65 mg KOH/g abnimmt. (Versuch 11 und 12) Die Säurezahl ist auf 7,5, also um 5,58 gestiegen.

Diese Resultate sind einwandfrei miteinander in Einklang zu bringen, wenn man annimmt, daß es sich bei der Behandlung mit Natriumalkoholat um eine Reduktion von Ketonen handelt:

Aus Versuch 15 ist ersichtlich, daß bei der Verseifung von "Ester", entsprechend einer Säurezahl von 4,76 (die S.Z. steigt von 1,92 auf 6,68), die Additionsfähigkeit des oxydierten Öles für Grignardreagens um 1,55 mg KOH/g abnimmt. Wenn man der Einfachheit halber annimmt, daß die 1,55 mg KOH/g auf eine teilweise Reduktion von Ketonen ⁺)

Wenn die 1,55 mg KOH/g z.T. nicht auf Ketone, sondern auf "Ester" zurückzuführen wären, bleibt die relative Reaktionsfähigkeit der "Ester" zu den Säuren beim synthetischen Öl mindestens 85% (Ester und Säuren addieren 2 Mol Grignardreagens) die gleiche, sodaß sich das Bild nur unwesentlich ändert. Der Versuch 15 wurde nur einmal durchgeführt. Bei den im folgenden angeführten Beispielen mit P-Ölen ist praktisch kein Unterschied der Additionsfähigkeit vor und nach der Verseifung zu beobachten. Die für die P-Öle angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mehreren sehr gut übereinstimmenden Versuchen und Bestimmungen.

zurückzuführen sind (s. Versuch 3.22, Behandlung mit Natriumalkoholat bei 105°C Luftbadtemp.), so ist aus diesem Versuch zu schließen, daß die der erhöhten Säurezahl zu Grunde liegenden "Ester" vorher praktisch g l e i c h v i e l Reagens addiert haben, wie jetzt die Säure. Daß die Säuren und "Ester" Grignardreagens quantitativ addieren, ist unmöglich, da bei Versuch 12 nach der Behandlung mit Natriumalkoholat eine Additionsfähigkeit für Grignardreagens von 13,65 mg KOH/g verbleibt, während die Verseifungszahl von 13,86 (nach Versuch 7, Zahlent.8) im einfachen Fall 27,72 mg KOH/g verlangt.

Wiederholend ist also zu sagen, daß höchstens die Hälfte der durch die Verseifungszahl erfaßbaren Stoffe mit Grignardreagens reagieren und daß, wenn bei der Alkoholatbehandlung die Säurezahl gestiegen ist, diese Erhöhung praktisch keine Änderung der Additionsfähigkeit für Grignardreagens mit sich bringt. Die Abnahme der Reaktionsfähigkeit des gealterten Öles mit der Magnesylverbindung nach der Alkoholatbehandlung ist also ganz auf einen dritten Stoff zurückzuführen. Die Größe der Abnahme der Additionsfähigkeit für Grignardreagens ist, wie anfangs an Beispielen gezeigt wurde, gleich groß, wie die Zunahme der Hydroxylzahl nach der Natriumalkoholatbehandlung. Versuche mit P_g 275⁰2³h und P_g 300⁰2³h zeigen ein ähnliches noch eindeutigeres Bild (vgl. Versuche 3 und 5; 7, 8 und 9, Zahlent.7, s.a. Zahlentafel 6). Aus Versuch 7 ist zu entnehmen, daß die Additionsfähigkeit für Grignardreagens bei 20°C nicht sehr stark von der bei 90°C abweicht. Durch die bei der Besprechung der Grignardreaktion V, 5 angegebenen Fehlergrenzen und die sonst möglichen Versuchsfehler kann sich das Bild nur unwesentlich verschieben.

Demnach und nach den in Abs. III, S.5, und Abs. IV, 4, S.13, erwähnten Tatsachen ist mit großer Sicherheit die bei der Behandlung eines gealterten Öles mit Natriumalkoholat erzielbare Änderung der Hydroxylzahl und der Additionsfähigkeit für Grignardreagens auf Ketone zurückzuführen.

VII. Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß unabhängig von der Art des Öles (mineralisch, synthetisch) sich bei der Alterung

1) freie Hydroxylgruppen in der Größenordnung der (auf normale Weise bestimmten) Verseifungszahl des betreffenden gealterten Öles;

2) "neutrale" Sauerstoffverbindungen, die mit großer Sicherheit als Ketone anzusprechen sind, in der Größenordnung der doppelten Hydroxylzahl

bilden, sodaß der jetzt erfaßte Sauerstoff (in mg KOH/g) ungefähr das Dreifache des bisher durch die Verseifungszahl bestimmten beträgt.

3) Es werden Methoden, die für Betriebslaboratorien brauchbar sind, angegeben, diese Sauerstoffverbindungen quantitativ zu erfassen und dadurch die Alterungsbeständigkeit und Verwendbarkeit der Öle zu charakterisieren.

4) Es werden die sich jetzt ergebenden Möglichkeiten einer vollständigeren und differenzierten Erfassung der Verseifungszahl angegeben und diesbezügliche Vorversuche mitgeteilt.

Schrifttum

- 1) J. Marcusson, Chem. Ztg. 50, 263 (1926)
- 2) A. Sachanon, Petr. 21, 1443 (1925); 23, 1619 (1927)
- 3) H. Suida, Öl u. Kohle 13, 205 (1937)
- 4) J. Marcusson, Die natürlichen und künstlichen Asphalte, 1931
- 5) K. I. Iwanow, Petr. 34, Nr. 32 bis 34 (1938); Stäger, Angew. Chemie 38, 479 (1925)
- 6) Engler u. Weissberg, Kritische Studien über die Autoxydation 190
- 7) Ch. Coureau u. Ch. Dufraisse, Comp. rend. Acad. Sc. 186, 196 (1938)
Journ. Soc. Chim. Ind. 47, 819, 849 (1928)
H. Hock, Ber. d. Dt. Chem. Ges. 66, 61 (1933); Öl u. Kohle 13, 697 (1937); Ber. d. Dt. Ges. 71, 1430 (1928)
- 8) F. Evers und R. Schmidt, Erdöl u. Teer 9, 13 (1933)
- 9) W. Obenaus, Angew. Chemie 48, 587 (1935)
- 10) K. I. Iwanow, Petr. 34, Nr. 32 bis 34 (1938)
- 11) A. G. Assaf, E. K. Gladding, Ind. Eng. Chem. 11, 164 (1939)
J. C. Balsbaugh, J. L. Oncley, Ind. Eng. Chem. 31, 318 (1939)
W. Francis, K. R. Garret, J. Inst. Petrol. Techn. 24, 435 (1938);
C. 39, 1903
- 12) Verley-Bölsing, Ber. Dt. Chem. Ges. 34, 3354, (1901)
- 13) Tschugaeff, Ber. d. Dt. Chem. Ges. 35, 3912 (1902)
- 14) Th. Zerewitinoff, Ber. d. Dt. Chem. Ges. 40, 2023 (1907)
J. Meisenheimer, " " " " 61, 708, 720, 2029 (1928)
H. Roth, Mikrochemie, 11, 140 (1932)
E. P. Kohler, Journ. Am. Chem. Soc. 49, 3181 (1927)
- 15) A. v. Wacek, L. Morghen, Ber. d. Dt. Chem. Ges. 70, 138 (1937)
- 16) H. Wieland, Schöpf, Hermsen, A. 444, 42, (1925)
E. Späth, M. 35, 319 (1914); Ber. d. Dt. Chem. Ges. 47, 766 (1914)
A. Lüttringhaus, G. v. Sääf, Ber. d. Dt. Chem. Ges. 71, 1673 (1938)
- 17) V. Grignard, Comp. rend. Acad. Sc. 132, 336 (1901)
" " " " 138, 152 (1904)
Bl. (3) 31, 751; (C. 1904, II, 303)
G. Stadnikoff, Ber. d. Dt. Chem. Ges. 47, 2133 (1914)
- 18) H. Bauer, Ber. d. Dt. Chem. Ges. 37, 735 (1904)
J. Houben, A. Hahn, Ber. d. Dt. Chem. Ges. 41, 1580 (1908)
- 19) C. E. Entemann, Journ. Am. Chem. Soc. 55, 2900 (1933)
- 20) C. H. Courtot, Comp. rend. Acad. Sc. 158, 1764 (1914)
- 21) V. Grignard, Ch. Courtot, Comp. rend. Acad. Sc. 152, 272, 1493 (1911)

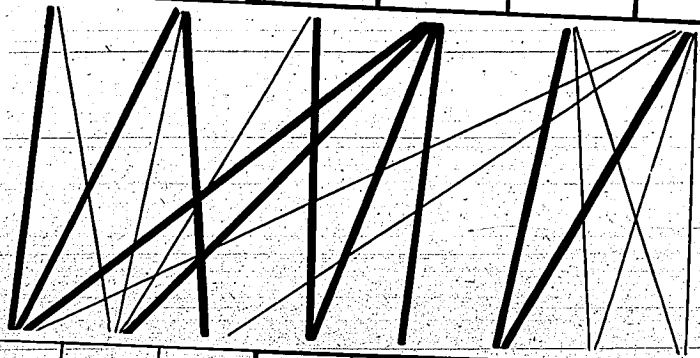
000250

- 22) V. Grignard, C. 1904, II, 303
- 23) K. Thüfel, Pottchom.-Umschau 42, 141
- 24) J. Stas, Bull. Soc. Chim. Belgique 35, 379 (1927)
F. Blicke, L. Powers, Journ. Am. Chem. Soc. 51, 3378 (1929)
- 25) J. Meisenheimer, Ber. d. Dt. Chem. Ges. 61, 708, 720, 2029 (1928)
- 26) Tiemann, Krueger, Ber. d. Dt. Chem. Ges. 29, 202 (1896)
- 27) Fomin, Sochanski, " " " " , 46, 245 (1913)

Vereinfachtes Übersichts-schema der durch die angegebenen Methoden in einer geordneten & erfassbaren Sauerstoffverbindungen.

1. Säuren	Echte Kohlensäuren
	Pseudosäuren und Stoffe mit saurem Charakter
2. "Ester"	Säureanhydride, Ester usw.
	Primäre, sekundäre Alkohole, Phenole
3. Oxy- Verbindungen	Tertiäre Alkohole, (Enole)
	Ketone (Aldehyde)
4. "Neutraler" Sauerstoff	Peroxyde
	Ätherartige Stoffe

Titration mit alkoholischer Kalilauge
Verseifung und Titration
Acetylierung (nach Verley- Jodling)
Bestimmung von aktiven Wasserstoff (nach Zerewitinoff)
Behandlung mit Natriumalkoholat
Behandlung mit Grignardreagens



Die stark ausgezogenen Verbindungslinien geben die durch die einzelnen Methoden tatsächlich erfassbaren Stoffe an. Die schwach ausgezogenen Linien geben die sonst prinzipiell bestehenden Möglichkeiten einer totalen Erfassung der betreffenden Stoffe an.

000253

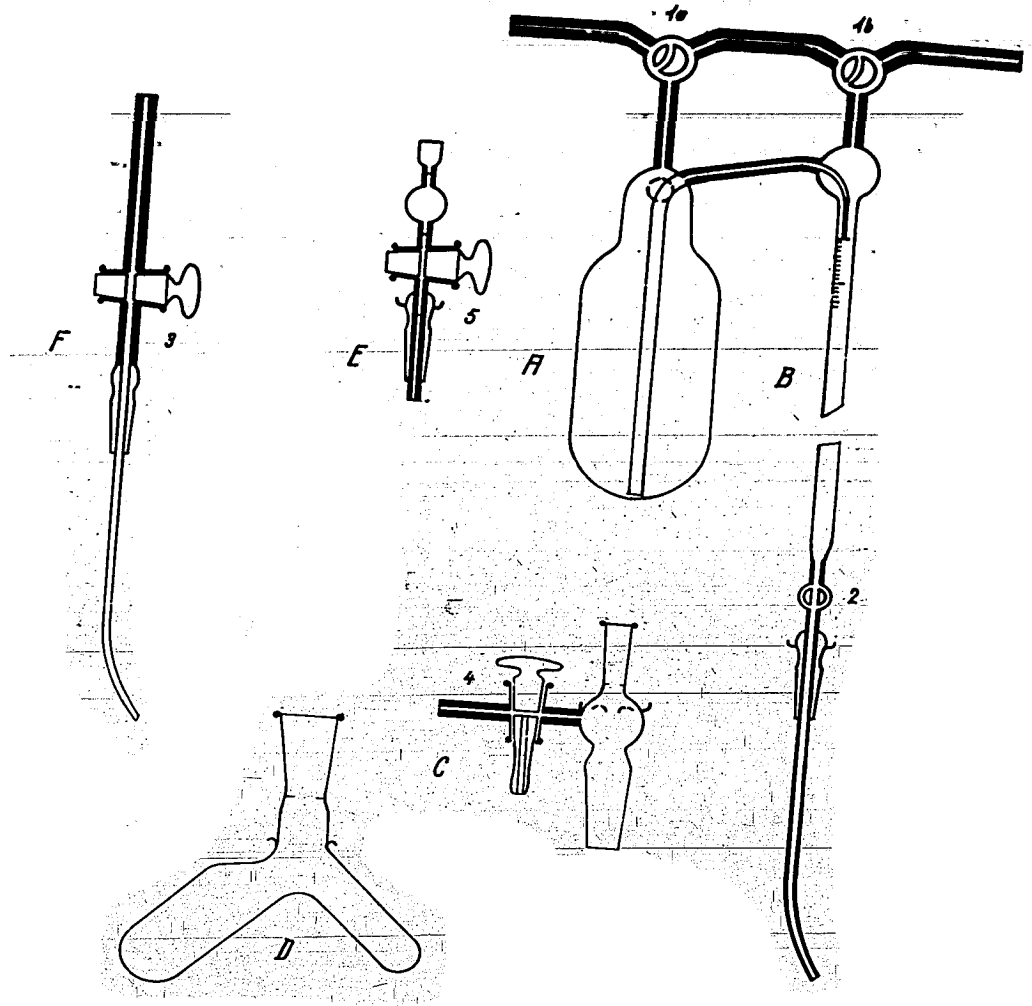


Abbildung: 1