

000286

G 35

Deutsche Luftfahrtforschung

Untersuchungen und Mitteilungen Nr. 518

*Über die Konstitution und Eigenschaften von Schmierölen und über
ihre Veränderung durch Oxydation*

O. Selter

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: 63 82 11

000287

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

Über die Konstitution und Misch-
Schmelzölen und über ihre Verände-
runge.

Oxydation.

Übersicht: Um das Verhalten der Öle im Mo-
toren zu können, wurde die Zusammensetzun-
g der Öle verschiedener Herkunft v-
erhalten mit der spezifischen Refraktion nach
Lorenz und von Westen und mit der Molekular-R-
eaktion bestimmt. Es wurde gefunden, daß der Gehalt
an naphthalinbasischen Ölen an Paraffinen um ca. 6% höher
als bei einem naphthalinbasischen Öl. Der Naphthalenge-
halt bei naphthalinbasischen Öl um ca. 10% größer als
bei naphthalinbasischen. Eindeutig konnte festgestellt w-
erden, daß der Gehalt an Aromaten zurückgeh-
end auf Oxydationsprodukten durch Bleicherdebehand-
lung besaß eine bedeutend größere Oxydationsemp-
findlichkeit als das ursprüngliche Öl.

Der Bericht umfaßt

19 Seiten mit
2 Abbildungen
3 Zahlentafeln

INSTITUT FÜR BETRIEBSTOFFFORSCHUNG
DER
DEUTSCHEN VERSUCHSANSTALT FÜR LUFTFAHRT

Der Bearbeiter:

V. Selter

O. Selter

Berlin-Adlershof, den 21.3.38
BSP 501/352/2

000288

Über die Konstitution und Eigenschaften von
Schmierölen und über ihre Veränderung durch
Oxydation.

Übersicht: Um das Verhalten der Öle im Motor besser beurteilen zu können, wurde die Zusammensetzung und die Konstitution der Öle verschiedener Herkunft vor und nach Oxydation mit der spezifischen Refraktion nach Flugter, Waterman und van Westen und mit der Molekular-Refraktion bestimmt. Es wurde gefunden, daß der Gehalt eines paraffinbasierten Öles an Paraffinen um ca. 6% höher lag als bei einem naphthenbasierten Öl. Der Naphthengehalt war bei dem naphthenbasierten Öl um ca. 10% größer als bei dem paraffinbasierten. Eindeutig konnte festgestellt werden, daß durch Oxydation der Gehalt an Aromaten zurückgeht. Das von seinen Oxydationsprodukten durch Bleicherdebehandlung befreite Öl besaß eine bedeutend größere Oxydationsempfindlichkeit als das ursprüngliche Öl.

Der Bericht umfaßt:

19 Seiten mit
2 Abbildungen und
3 Zahlentafeln

INSTITUT FÜR BETRIEBSTOFFFORSCHUNG
DER
DEUTSCHEN VERSUCHSANSTALT FÜR LUFTFAHRT, E. V.

Der Bearbeiter:

O. Selter

O. Selter

Berlin-Adlershof, den 21.3.38

BSf 501/382/2

- Gliederung:
- I. Zweck der geplanten Untersuchung
 - II. Allgemeines über die Konstitutionsermittlung der Mineralöle.
 - III. Versuchsanordnung
 1. Ausgangsstoffe
 2. Oxydation der Öle
 3. Aufarbeitung der Öle
 4. Ausführung der Bestimmungen und Gang der Untersuchung
 - IV. Versuchsergebnisse
 1. Kohlenwasserstoffe bekannter Konstitution
 2. Flugmotorenöle
 3. Veränderung der Öle durch Oxydation
 - V. Versuchsergebnisse

1. Zweck der geplanten Untersuchung.

Die Zusammensetzung und die Konstitution der Schmierölmoleküle haben einen großen Einfluß auf ihre Güte. So verhält sich ein paraffinbasisches Öl im Motor im allgemeinen besser als ein naphthenbasisches Öl. Die Oxydationsneigung zur Bildung von Asphalten ist bei letzterem größer. Dies liegt wahrscheinlich an dem größeren Gehalt an Naphthenen und Aromaten. Die üblichen Methoden, wie Brom- und Jodzahlbestimmungen, lassen keinen Einblick in den Aufbau der Öle zu. Es soll nun das Verfahren von Vlughter, Waterman u. van Westen, das von ihnen zur Errechnung der Zusammensetzung von Ölen angegeben wird, an Flugmotorenölen und einigen Ölen bekannter Zusammensetzung erprobt werden. Außerdem soll mit der Molekularrefraktion die Anzahl der Doppelbindungen im Molekül bestimmt werden. Durch Vergleich der Zusammensetzung von Flugmotorenfrischölen mit den oxydierten Ölen sollen die Vorgänge, die sich bei der Oxydation abspielen, verfolgt und Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und Konstitution hochwertiger Schmieröle gezogen werden.

II. Allgemeines über die Konstitutionsermittlung
der Mineralöle.

Die Mineralöle bestehen aus einem Gemisch von paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Kohlenwasserstoffe mit aliphatischen Doppelbindungen kommen dagegen in gut raffinierten Erdölen nicht vor. Der Unterschied zwischen den aliphatischen und aromatischen Doppelbindungen besteht u.a. darin, daß die aliphatischen Halogene addieren und die aromatischen substituieren. Zur Charakterisierung bzw. quantitativen Bestimmung ungesättigter, aliphatischer Verbindungen dienen im allgemeinen die Brom- und Jodzahlen. Theoretisch ist das Ziel der Halogenzahlbestimmung die völlige Absättigung aller vorhandenen Doppelbindungen, ohne daß gleichzeitig Substitution eintritt. Bei den Schmierölen reicht die gefundene Halogenzahl für eine Doppelbindung im Molekül nicht aus. An Hand von Dichte und Molekulargewicht konnte Mabery 1) einwandfrei beweisen, daß bei der Einwirkung von Brom ein Brommolekül ein Wasserstoffatom ersetzt unter Bildung von einem Molekül bromsubstituierten Produkt und einem Molekül Bromwasserstoff. In seiner Arbeit "Die Jodzahl von Natur- und Erdölasphalten" konnte Pöll 2) feststellen, daß bei ein und demselben Erdölasphalt die Jodzahl je nach dem verwendeten Reagens verschieden ist, und daß innerhalb einer Methode steigender Halogenzusatz einerseits und verlängerte Reaktionszeit andererseits kurvenmäßiges Ansteigen der Jodzahl bedingen. Hieraus schloß Pöll, daß entweder nur Halogensubstitution oder Halogensubstitution neben Halogenaddition erfolgt. Auch die Brommethode von Mc. Ilhney erwies sich wegen eintretender Hydrolyse der bromierten Asphaltbestandteile als ungeeignet. Erst durch die trockene Jodzahlbestimmung konnte Pöll den klaren Beweis erbringen, daß bei den Erdölen und Erdölasphalten nur Substitution und

1) J. Am. Chem. Soc., 48 (1926) 2663; 49 (1927), 1116

2) Petr. 27, Jahrg. 1931, Nr. 45, S. 817

keine Addition eintritt. Es kann also mit Recht die Behauptung aufgestellt werden, daß alle Erdöle und Asphalte in ihrer ursprünglichen Form gesättigten Charakter haben, wenn man von aromatischen Doppelbindungen absieht.

Eine Methode, die ohne physikalische oder chemische Trennung die Anwesenheit von ungesättigten Verbindungen, insbesondere von Aromaten, aufzudecken vermag, ist die der spezifischen Refraktion. Sie wurde von Flugter, Waterman und van Westen ¹⁾ angewendet, um im Öl den Prozentgehalt von Aromaten, Naphthenen und Paraffinen zu bestimmen. Das Öl wurde zu diesem Zweck vollständig hydriert, sodaß ein Öl, das aus aromatischen und naphthenischen Ringen mit langen paraffinischen Seitenketten bestand, nur noch Naphthene mit langen Seitenketten enthält. Die Menge des verbrauchten Wasserstoffes war ein Maß für den Gehalt an aromatischen Ringen. Bei ihren Ausführungen bedienten sich Flugter, Waterman und van Westen der Gleichung von Lorenz-Lorentz:

$$\text{spez. Refraktion} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

An Hand des Kurvenblattes 1 lassen sich die spezifischen Refraktionen reiner Paraffine und Naphthene bei bekannten Molekulargewichten ablesen. Beträgt z.B. die spez. Refraktion für ein aromatenfreies Öl vom Molekulargewicht 450 0,3225 und ist die spezifische Refraktion für reine Paraffine bei diesem Molekulargewicht 0,3329 und für reine Naphthene 0,3063, so beträgt der Gehalt an naphthenischen Ringen $\frac{0,3329 - 0,3225 \cdot 100}{0,3329 - 0,3063}$ 39% und an Paraffinen $100 - 39 = 61\%$. Der Prozentgehalt an Naphthenen wird verringert um den Gehalt an Aromaten. Dieser wird entweder aus dem zur Hydrierung verbrauchten Wasserstoff errechnet oder besser aus der Erhöhung des Anilinpunktes. Flugter, Waterman und van Westen fanden, daß eine Erhöhung des Anilinpunktes um 1°C 0,85 Gewichtsprozent an aromatischen Ringen entspricht. Würde z.B. bei obigem Öle die Hydrierung eine Erhöhung des Anilinpunktes von 12°C verursachen, so wür-

1) J. Inst. Petrol. Techn. 21, (1935) 661, 707

den sich in den 39% Naphthenen rund 10% Aromaten des ursprünglichen Öles befinden. Das ursprüngliche Öl würde sich demnach aus 10% Aromaten, 29% Naphthenen und 61% Paraffinen zusammensetzen.

Auch ohne Hydrierung läßt sich nach Flugter, Waterman und van Westen die Ringanalyse eines Öles durchführen, wenn das Molekulargewicht, die Dichte, die Refraktion und der Anilinpunkt des Öles bekannt sind. Aus der spezifischen Refraktion und dem Molekulargewicht des Öles wird der zugehörige Anilinpunkt von einem aromatenfreien Öl aus Abb.2 abgelesen. Die Differenz vom gefundenen und abgelesenen Anilinpunkt multipliziert mit 0,80 ergibt die Erhöhung des Anilinpunktes. Die Summe der Anilinpunktserhöhung und des gefundenen Anilinpunktes ergibt den Anilinpunkt, den das Öl nach Hydrierung besitzen würde. Aus Abb.2 kann die spezifische Refraktion für diesen Anilinpunkt abgelesen werden. Es ist nun möglich, den Prozentgehalt an Naphthenen und Paraffinen, wie oben, zu bestimmen. Der Gehalt an Aromaten wird durch Multiplikation der Anilinpunktserhöhung mit 0,85 erhalten, wie vorstehend.

Eine ähnliche Methode, die ebenfalls näher auf die innere Konstitution der Moleküle eingeht und mit deren Hilfe die Anzahl der Doppelbindungen im Molekül bestimmt werden kann, ist die Molekularrefraktion. Sie läßt sich nach Lorenz-Lorentz aus dem Brechungsexponenten n und dem Molekularvolumen V (=Mol.-Gew. dividiert durch Dichte) berechnen:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot V$$

Die Molekularrefraktion ist eine additive Eigenschaft der Moleküle. Hierunter werden allgemein solche Molekulareigenschaften verstanden, die sich aus dem Verhalten der einzelnen Atome additiv ermitteln lassen. Die Molekularrefraktion läßt sich also auch aus den Atomrefraktionen seiner Elemente und Bindungen errechnen, wenn die Zusammensetzung des Stoffes genau bekannt ist. Die Atomrefraktion für Kohlenstoff beträgt 2,413, für Wasserstoff 1,092

und für Doppenbindungen 1,606 1),

An Hand dieser Methode und der von Flugter, Waterman und van Westen wurden einige Öle auf ihre Zusammensetzung und ihren Aufbau näher untersucht. Außerdem sollte versucht werden, festzustellen, wie sich der Prozentgehalt der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen und die Zahl der Doppelbindungen durch Oxydation verändern.

III. Versuchsanordnung.

1. Ausgangsstoffe.

Als Ausgangsstoffe dienten vier Öle von verschiedenem Ursprung:

Zwei paraffinische Öle, Grünring und Aero II, von der Deutschen Vacuum A.-G., ein naphthenisches Öl, Deropol-Flugmotorenöl von der Derop und ein gefettetes Öl, Aero Shell schwer von der Rhenania-Ossag. Um die Vorgänge, die sich bei der Oxydation abspielen, erfassen zu können, wurden die Öle oxydiert und die Oxydationsprodukte durch Bleicherde entfernt. Die so raffinierten Öle wurden der gleichen Untersuchung wie die Frischöle unterworfen. Um ein aromatenfreies Öl zu erhalten, wurde außerdem das naphthenische Öl, Deropol eingehend mit Schwefelsäure behandelt. Da sich das Öl im ursprünglichen Zustand mit Schwefelsäuremonohydrat nicht raffinieren ließ, wurde es mit dem zweifachen Volumen Siedegrenzenbenzin 65/90 verdünnt und mit Schwefelsäuremonohydrat (2/2:1 und dann nochmals 1:1 des Ölolumens) 15 Min. lang im Scheidetrichter geschüttelt. Die angewendete Ölmenge betrug 60 ccm. Nach zweistündigem Stehen wurde die Säure entfernt, die Ölbenzinlösung mit Wasser durchgewaschen, mit Lauge (10%) neutralisiert, mit Wasser wiederum gewaschen und nach Entfernung des Wassers mit Calciumchlorid getrocknet. Das Öl wurde durch Vacuumdestillation vom Benzin befreit. Zur Prüfung für die Brauchbarkeit der Methoden und zum Vergleich mit den obigen Ölen wurden noch verschiedene synthetische Öle von Mikeska 2) auf Grund seiner

1) Lehrbuch d. physik. Chemie v. J. Eggert, 4. Aufl. (1937) S. 213
2) Ind. Eng. Chem. 28 (1936) 970

000291

Angaben rechnerisch nachgeprüft.

Zur Entfernung der Oxydationsprodukte diente eine bayerische Bleicherde "Bleighton G" der Fa. Bleighton, München. Es handelt sich hier um ein säureaktiviertes Material, das folgende durchschnittliche Zusammensetzung aufweist:

72,5% SiO₂; 13% Al₂O₃; 5% P₂O₃; 1,5% MgO; 0,8% CuO; 7,2% Glühverlust.

2) Oxydation der Öle.

Aero II diente als Heizbadflüssigkeit im Ölalterungsapparat nach dem Air Ministry-Verfahren. Nach etwa 500 bis 800 Betriebsstunden war das Öl durch die entstandenen Oxydationsprodukte stark eingedickt. Zum Vergleich wurden noch zwei andere Öle verschiedener Herkunft, das naphthenische Öl Deropol und das gefettete Öl Aero Shell schwer, stark oxydiert. Die Oxydation dieser beiden Öle wurde bei 200°C in einem emaillierten Eisentopf von 4 Ltr. Inhalt vorgenommen. Die Oxydationsdauer betrug beim Deropol 304 und beim Aero Shell schwer 240 Std. Das Grünring-Öl wurde weit weniger oxydiert. Es wurde 12 Std. lang im Air Ministry bei 200°C gealtert.

3) Aufarbeitung der oxydierten Öle.

Aus den oxydierten Ölen wurde die Ölkohle durch Benzol, der Hartasphalt durch Normalbenzin, die Asphaltharze mit Petroläther und die Erdölharze mit Bleicherde gefällt und entfernt.

4) Ausführung der Bestimmungen u. Gang der Untersuchung.

Zur Durchführung der Ringanalyse und Berechnung der Molekularrefraktion mußten folgende physikalische Konstanten bestimmt werden:

- (1) Dichte, (2) Brechungsexponent n_D^{20} , (3) Anilinpunkt,
- (4) Molekulargewicht, (5) Elementaranalyse.

Die Dichte wurde mit dem Pyknometer, der Brechungsexponent mit dem Zeiss-Refraktometer bestimmt. Diese Werte müssen bis auf die vierte Dezimalstelle genau bekannt sein,

da die spez. Refraktion von aromatenfreien Ölen im Bereich der Schmieröle nur etwa von 0,3300 (Öle mit großem Gehalt an Paraffinen) bis 0,3180 (Öle mit großem Gehalt an Ringen) schwankt.

Der Anilinpunkt stellt die kritische Lösungstemperatur von gleichen Raumteilen Anilin und Öl dar. Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode von Beckmann durchgeführt. Als Lösungsmittel diente Benzol.

Die Elementaranalysen wurden nach der Halbmikromethode von Reihlen und Weinbrenner bestimmt.

IV. Versuchsergebnisse.

1. Kohlenwasserstoffe bekannter Konstitution.

Zuerst wurden die Zusammensetzung und die Zahl der Doppelbindungen von den synthetischen Ölen von Mikeska bestimmt und die gefundenen Werte mit den theoretischen verglichen.

Wie aus der Zahlentafel 1 ersichtlich, stimmt die Zahl der Doppelbindungen bei den nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen Nr. 12 und 39 und bei den monocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (2,3,5) ziemlich gut mit den theoretischen Werten überein. Bei den dicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen liegen die Werte um 2 bis 4 Doppelbindungen zu hoch.

Sehr schlecht stimmt die wirkliche Zusammensetzung mit den theoretisch errechneten Werten überein. Der Prozentgehalt an Paraffinen, Naphthenen und Aromaten bezieht sich auf die Zusammensetzung im Molekül. Die gefundenen Werte für den Aromatengehalt liegen viel zu hoch, wodurch auch ein zu hoher Naphthengehalt bedingt ist. Die Differenz zwischen gefundenem und abgelesenen Anilinpunkt ist derartig groß, daß angenommen werden muß, daß der Refraktionsindex n sich auf eine andere Wellenlänge als auf die angewendete D-Linie bezieht. Es wäre aus diesem Grunde verfrüht, Aussagen über

die Brauchbarkeit der Methode von Flugter, Waterman und van Westen machen zu wollen.

2. Flugmotoröle.

Es wurden nun einige Flugmotoröle auf ihre Zusammensetzung und Konstitution untersucht.

Wie aus der Zahlentafel 2 ersichtlich ist, schwankt die Zahl der Doppelbindungen zwischen ca. 3 und 5. Werden die reinen Mineralöle Aero H und Deropol einer gründlichen Oxydation unterzogen, so befinden sich in den von allen Oxydationsprodukten befreiten Ölen keine Doppelbindungen mehr. Bei dem raffinierten Öl Aero Shell schwer war die Zahl der Doppelbindungen größer als beim Frischöl. Die Zusammensetzung der Öle zeigt keine großen Unterschiede. Der Paraffingehalt schwankt zwischen 73% bei dem paraffinischen Öl Aero H, 67% bei dem naphthenischen Öl Deropol und 64% bei dem gefetteten Öl Aero Shell schwer. Der Naphthengehalt scheint bei den paraffinischen Ölen bedeutend kleiner zu sein.

Bei näherer Durchsicht der Tabelle fällt auf, daß die Zahl der Doppelbindungen nicht mit dem Gehalt an Aromaten im Einklang steht. So wurde bei einigen Ölen mit einer größeren Anzahl von Doppelbindungen im Molekül ein geringerer Prozentsatz an Aromaten gefunden als bei Ölen mit einer kleineren Anzahl von Doppelbindungen. Dies könnte mit der Annahme erklärt werden, daß sich außer den Sechsringaromaten noch andere, z.B. Fünfringaromaten, im Molekül befinden.

Eindeutig geht aus der Untersuchung hervor, daß der Aromatengehalt durch Oxydation verringert wird. Dies trifft bei allen untersuchten Ölen zu. Vom Frischöl "Grünring", das ein Molekulargewicht von 850 hatte, ließ sich die Zusammensetzung nicht errechnen, da die Kurven in Abb. 2 von Flugter, Waterman und van Westen nur bis zum Molekulargewicht von 750 aufgestellt worden sind.

2. Veränderung der Öle durch Oxydation.

Zur Beantwortung der Frage, welchen Einfluß die Aromaten auf die Alterungsbeständigkeit der Öle ausüben, wurde das paraffinische Öl Grünring 12 Std. im Air Ministry bei 200°C erhitzt und die Veränderung der wichtigsten Konstanten festgestellt. Die Oxydationsprodukte wurden durch Bleicherde aus dem Öl entfernt. Das so raffinierte oxydierte Öl wurde abermals im Air Ministry gealtert. Die gefundenen Werte der verschiedenen Konstanten wurden mit denen vom Frischöl verglichen.

Wie aus der Zahlent. 3 ersichtlich ist, sind die durch Oxydation hervorgerufenen Zunahmen der physikalisch-chemischen Konstanten vom raffinierten Grünring bedeutend größer als vom Frischöl. Während z.B. beim Frischöl die Viskosität um 27,6% und die Verkokungszahl um 0,36% durch Alterung ansteigt, steigt beim raffinierten Grünring die Viskosität um 111% und die Verkokungszahl um 0,65% an. Das raffinierte Öl ist bedeutend schlechter geworden. Dies liegt entweder daran, daß, falls Inhibitoren im Öl vorhanden waren, diese durch die Bleicherdebehandlung mit den Oxydationsprodukten entfernt worden sind, oder daß durch die vorangegangene Alterung ein Teil der im Frischöl vorhandenen Aromaten zerstört worden ist, was aus der geringeren Anzahl der Doppelbindungen vom raffinierten Grünring gegenüber dem Frischöl hervorgeht (Zahlent. 2). Nach Chernoshukow und Krein ¹⁾ wird die Oxydationsempfindlichkeit der Naphthene durch einen Zusatz von aromatischen Kohlenwasserstoffen ohne Seitenketten herabgesetzt. Letztere wirken als Antioxygene. Sie werden dabei selbst oxydiert und zwar zu harzartigen Polymerisationsprodukten, während die Naphthene größtenteils zu freien und veresterten Säuren und Oxysäuren oxydiert werden. Auch bei Verwendung von Aromaten mit Seitenketten wird bei bestimmten Konzentrationen die Oxydationsempfindlichkeit herabgesetzt.

¹⁾ Neftyanoe Khozjaistvo 23, (1932) 242, 285; 25 (1933) 102
Foreign Petrol. Techn. 1 1933 121; Zorn, Angew. Chemie 50
(1937) 796

V. Zusammenfassung.

000293

- a) Wie aus dem Vergleich der errechneten Werte mit den theoretischen bei den synthetischen Kohlenwasserstoffen von Mikeska hervorgeht, läßt sich die Zahl der Doppelbindungen in einem Gemisch von Naphthenen und Paraffinen und bei Anwesenheit von monocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit der Molekular-Refraktion einigermaßen gut bestimmen.
- b) Bei Anwesenheit von bicyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen lag die Zahl der Doppelbindungen um 2 bis 4 zu hoch.
- c) Die errechneten Werte für die Zusammensetzung der synthetischen Kohlenwasserstoffe von Mikeska nach der Methode von Flugter, Waterman und van Westen stimmen mit den theoretischen Werten schlecht überein.
- d) Der Unterschied in der Zusammensetzung der Flugmotorenöle verschiedener Herkunft war nicht sehr groß. Der Paraffin-gehalt war bei dem paraffinischen Öl Aero H gegenüber dem naphthenischen Öl Deropol nur um ca. 6% und gegenüber dem gefetteten Öl nur um ca. 10% größer. Der Gehalt an Naphthenen war bei dem paraffinischen Öl um ca. 10% geringer, der Gehalt an Aromaten um ca. 5% größer als bei dem naphthenischen Öl.
- e) Durch Oxydation nimmt der Gehalt an Aromaten bei allen untersuchten Ölen ab. Nach Chernoshukow und Krein besitzen die Aromaten antioxygene Wirkung. Dies konnte durch folgende Untersuchung bestätigt werden: Ein oxydiertes und mit Bleicherde von seinen Oxydationsprodukten befreites Öl hatte eine bedeutend geringere Alterungsbeständigkeit als das ursprüngliche Öl.

Zahlentafel I
 Konstitution und Zusammensetzung einiger synthetischer Kohlenwasserstoffe von M i k e e a.

000294

Nr.	2	3	5	12	15	19	20	39
Bruttoformel	$C_{28}H_{50}(C_nH_{2n-6})$	$C_{28}H_{50}(C_nH_{2n-6})$	$C_{28}H_{48}(C_nH_{2n-8})$	$C_{28}H_{56}(C_nH_{2n})$	$C_{28}H_{44}(C_nH_{2n-12})$	$C_{36}H_{60}(C_nH_{2n-12})$	$C_{36}H_{58}(C_nH_{2n-14})$	$C_{32}H_{62}(C_nH_{2n-2})$
Dichte b. 20°C	0,8543 extra-pol.	0,8584	0,8705	0,8425	0,909	0,8822	0,8860	0,8645
refraktion 20°C	1,4826	1,4797	1,4919	1,4647	1,5226 extra-polieret	1,5057	1,5148	1,4792
Molekulargewicht	386	386	384	392	380	492	490	446
Mol.-Refr. abgelesen	128,9	127,7	128	128,6	127,6	165,6	166,7	146,3
" " errechnet	122,2	122,2	120	128,7	115,6	152,4	150,2	144,9
Doppelbindungen	3,9	3,3	4,7	0	7,1	7,8	9,7	0,8
Spez.Refr. $n^2-1 \frac{1}{n^2+2 d}$	0,3341	0,3308	0,3332	0,3280	0,3359	0,3366	0,3402	0,3281
Anilinpunkt gef.	66	59	43,1	105	36	68	60,5	111
" abgelesen	117	113	116,1	111	120	ca. 130	ca. 134	116
Differenz	51	54	73	6	84	62	73,5	5
Anilinpunkterhöhung	40,8	43,2	58,4	4,8	67,2	49,6	58,8	4,0
Anilinpkt. n. Hydrier. errechnet	106,8	102,2	101,5	109,8	103,2	117,6	119,3	115
Dem Anilinpunkt entspr. spez. Refraktion	0,3260	0,3230	0,3228	0,3272	0,3240	0,3262	0,3277	0,3272
Naphthene + Aromaten %	29	40	41	19	37	24	19	22
Aromaten	(35)	(36,7)	(49,6)	(4)	(57)	(42)	(50)	(3)
Paraffine	71	60	59	77	63	76	81	78

000295

Zahlentafel 2
Konstitution und Zusammensetzung einiger Flugmotorenble.

Eigenschaften	Aero H Frischbl Lfg. 1935	Ox-Aero H m. Bleicherde raff. 107/29	Deropol Frischbl 192/34	Deropol m. Schwefelsäure nachbehandelt	Deropol m. Bleicherde behandelt	Ox-Deropol m. Bleich- erde raff.	Aero Shell schw. m. Bleich- erde behand.	Ox-Aero Shell schw. m. Bleich- erde raff.	Grundlage Frischbl 228/57	Grundlage 12 h i. d. r. Ministry ox. m. Bleich- erde raff.
Spez. Gew. b. 20°C	0,8924	0,8759	0,9057	0,9029	0,9016	0,8897	0,897	0,885	0,8937	0,8806
Refraktion n_D^{20}	1,4948	1,4829	1,5003	1,4945	1,4978	1,4898	1,4963	1,4886	1,4878	1,4853
Visk. b. 50°C 1.°E	24,9	11,9	21,9		19,3	15,6	14,5	11,37	23,61	16,82
" 100 " "	3,54	2,37	2,94		2,80	2,72	2,47	2,23	3,45	2,82
Visk. Polibthe	1,85	1,73	2,25		2,10	1,86	2,10	1,93	1,88	1,83
Jodzahl nach Hanns	740	12,8	13,4		11,1	9,0	24,8	14,4		
Molekular-Gew.		680	560	845	590	629	578	610		740
Elementar-Analyse										
C	86,12	85,71	86,63		86,92	85,77	87,01	86,51	86,7	86,50
H ₂	13,23	14,40	12,11		12,83	13,53	12,85	12,91	12,8	12,90
O ₂ +N ₂ +S	0,64	0,00	1,26		0,25	0,70	0,14	0,58	0,5	0,60
Rückstand	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Bruttoformel										
Scheinb. allg. Formel										
Mol. Refr. $\frac{n_D^2-1}{n_D^2+2} \cdot \frac{M}{d}$										
Summe d. Atom-Refrak- tionsäquivalente	236,7	223,8	173,7		186,1	203,8	182,4	192,6	259,5	234,5
Errechn. Zahl d. Doppelbindungen	3,0	0,0	4,9		3,4	0,0	3,6	3,7	4,6	3,9
Spez. Refr. $\frac{n_D^2-1}{n_D^2+2} \cdot d$	0,3267	0,3260	0,3249	0,3227	0,3250	0,3248	0,3259	0,3259	0,3259	0,3259
Anilinkpt. gef.	117,6	120,9	110,5	124,0	112,5	119,3	106,4	111,5	124,3	121,8
" abgelesen	135,0	130,5	121,0	++	123,0	125,3	123,4	125,5		134,0
+ Differenz	17,4	9,6	10,5		10,5	6,0	17	14,0		12,2
Anilinkpt. n. Hydr. errechn.	131,5	128,6	118,9		120,9	124	120	122,7		131,6
Aromaten i. % 0,85 Anilin- punkterhöhung	12,0	6,6	7,1		7,1	4,1	11,6	9,5		8,3
Dem Anilinkpt. entspr.										
spez. Refraktion	0,3240	0,3245	0,3235		0,3235	0,3237	0,3232	0,3235		0,3240
Naphthene %	15,0	19,6	25,5	31	25,0	26	21	22		19
Aromaten %	12,0	6,6	7,0		7,0	4	12	9,5		8
Paraffine %	73,0	73,8	67,5	69	68	70	67	68,5		73,8
+ Anilinkpt. erhöhg.	13,9	17,7	8,4		8,4	4,8	13,6	11,2		11,2

++) nicht ablesbar

Zahlentafel 3

Oxydationsverhalten des Grünring-Öles.
 a) vom Frischöl b) vom oxydierten u. von seinen Oxydationsprodukten befreiten Öl

	228/37 Grünring Frischöl	Grünring i. Air Min. oxydiert	Zunahme	Oxyd.Grünring m. Bleicheerde raff.	Refiniertes Grünring in Air Ministry oxyd.	Zunahme
Verlust durch Alterung %		1,75				
Dichte b. 20°C	0,884	0,892	0,008	0,879	3,84	
Viskosität b. 50°C in °E	23,61	30,13	27,6	16,82	0,900	0,021
" " 100 " " "	3,45	3,96		2,82	35,5	111,3
Viskositäts-Peikhöhe	1,88	1,90	0,02	1,83	4,40	
Verkokungszahl n. Ramsbottom	0,26	0,62	0,36	0,10	2,00	0,17
Molekulargewicht	622			740	0,75	0,65

000296

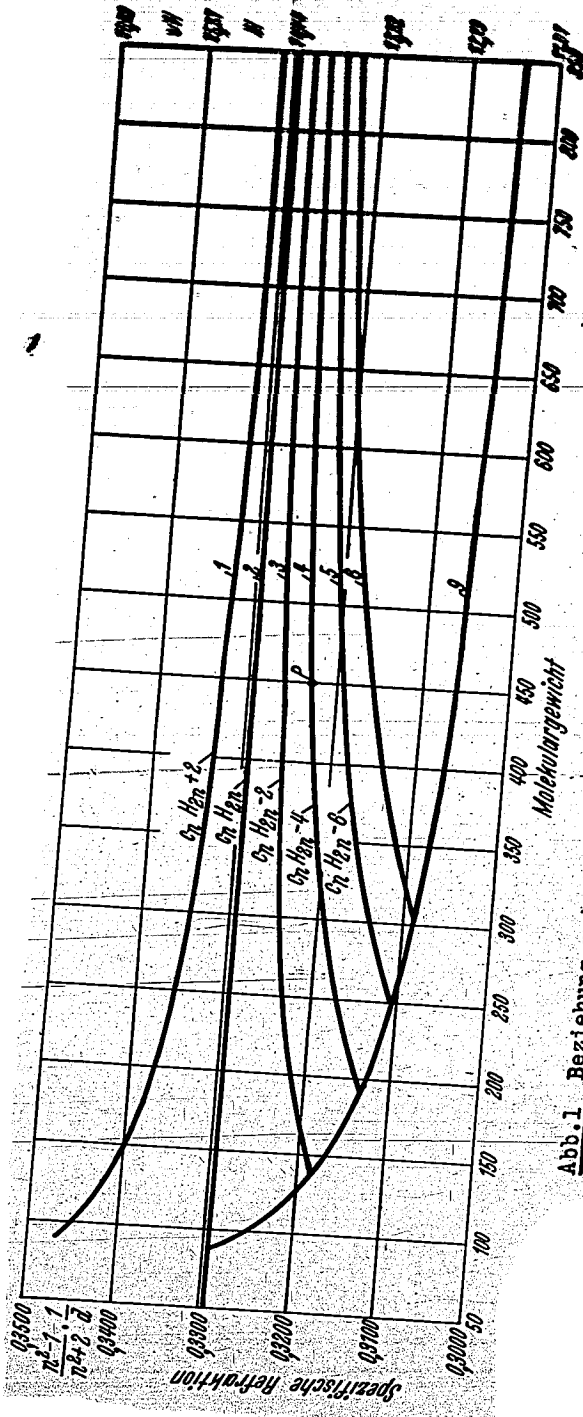


Abb. 1 Beziehung zwischen spezifischer Refraktion und Molekulargewicht von Paraffinen und Naphthenen nach Vlughten, Waterman und van Westen.

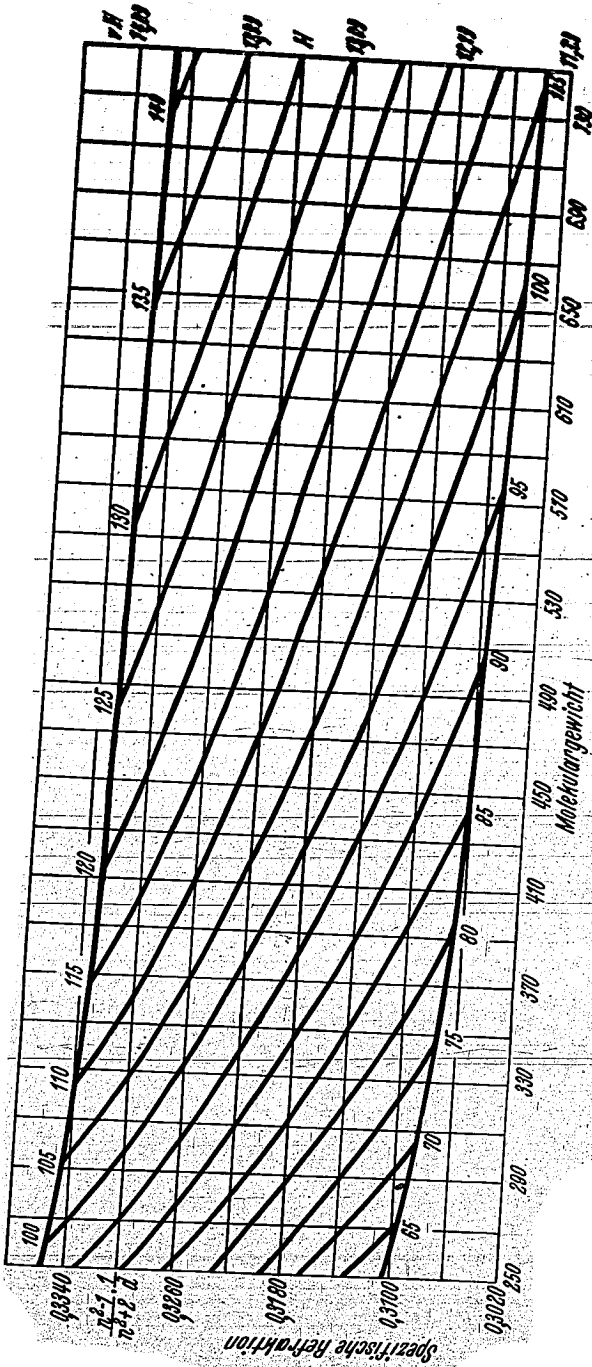


Abb. 2 Beziehung zwischen spezifischer Refraktion und Anilinpunkt von aromatenfreien Ölen nach Vluughten, Waterman und van Wosten.