



**RHENANIA-OSSAG**  
Mineralölwerke Aktiengesellschaft

ZEA-Bericht Nr. 10  
Laboratorium

Autor: H. Burmeister

Titel: Über die chemische Zusammensetzung von Voltol und die Vorgänge bei der Voltolisierung

Datum 17.7.41

30/3.01

ZEA Prof. Z/Ap.

3996-30/301 et al

59

Vorläufiger Bericht

Über die chemische Zusammensetzung von Voltol  
und die Vorgänge bei der Voltolisierung.

ZEA, den 17.7.1941.

Inhalt:

Wir haben versucht, Voltol durch selektive Lösungsmittel in einzelne Komponenten zu zerlegen und dadurch einen Einblick in dessen chemische Zusammensetzung und in die Vorgänge bei der Voltolisierung zu bekommen. Von vielen Lösungsmitteln war Methyl-Äthyl-Keton am geeignetsten, um Voltol in gut reproduzierbarer Weise in einen Öl- und einen Harzanteil zu zerlegen. Dabei ergab sich:

- 1.) Das Endvoltol besteht aus einem Öl und aus Harz- bis Gummiartigen Verbindungen von höherem Molekulargewicht.
- 2.) Beide Komponenten haben die für Voltol typische Fähigkeit, Schlamm in Lösung zu halten.
- 3.) Die Komponenten liegen im Voltol in einem kolloid dispersen System vor - ähnliche Systeme geben bekanntlich Gemische von Mineralöl - Oppanol oder Igevin - das man durch Erwärmen (Entvoltolisierung) stören und durch selektive Lösungsmittel in einzelne Komponenten zerlegen kann. Ausser dem als besonders wirksam nachgewiesenen Methyl-Äthyl-Keton dürften sich unter geeigneten Bedingungen viele andere polare Lösungsmittel zur Störung des Kolloid-Systems eignen. Aus dem Molekulargewicht der harzartigen Substanzen ist zu folgern, dass der Voltolisierungsvorgang mehr in Richtung einer Kondensation als einer Polymerisation abläuft.
- 4.) Sowohl die Mineralölkomponente als auch das Rüböl wirken bei der Bildung der harzartigen Substanzen mit, wobei das Rüböl den Harzen mehr gummiartigen Charakter verleiht.
- 5.) Ausgangsmaterial und Voltolisierungsbedingungen sind von Einfluss auf Menge und Struktur des Harzes.
- 6.) Bezüglich der "Ergiebigkeit" spielen die Harze eine wesentliche Rolle.
- 7.) Aus den V.Z. der Harze, die wesentlich höher liegen als die des Ausgangsmaterials, lässt sich folgern, dass die Harz-

bildung über verseifbare Komplexe verläuft, für die wohl das Rüböl verantwortlich zu machen ist.

- 8.) Grundsätzlich ist es durch die Trennungsmethode mit Aethylketon möglich, sich nicht nur einen Einblick in die Zusammensetzung von Voltolen zu verschaffen, sondern auch die Fabrikation zu kontrollieren und sich Erkenntnisse zu verschaffen, wie man die Voltolisierung bezüglich Ausgangsmaterial und Arbeitsbedingungen leiten muss, um zu einem Harz von einer Struktur und Zusammensetzung zu kommen, die sich im Motor bezüglich Ringsticking-Bildung am günstigsten verhält.

A) Einleitung:

Die bisher zur Kennzeichnung von Voltolprodukten benutzten Kennzahlen, wie Dichte, Viskosität, Flammpunkt, Stockpunkt, Brechungsindex usw., die praktisch auf physikalischer Grundlage beruhen, sagen über die chemische Zusammensetzung von Voltolen nichts aus und lassen infolgedessen auch keinerlei Rückschlüsse über die Vorgänge bei der Voltolisierung zu.

Wir haben deshalb versucht, durch Behandeln mit selektiven Lösungsmitteln Voltol in seine chemischen Komponenten zu zerlegen, um dann durch deren Untersuchung einen Einblick in die Vorgänge bei der Voltolisierung zu bekommen.

Wir haben die verschiedensten Lösungsmittel wie:

Benzin	Essigester
Petroläther	Aceton
Benzol	Methyl-, Aethyl-Keton
Glycol	Nitrobenzol
Toluol	Furfurol
Chloroform	Pyridin
Tetrachlorkohlenstoff	Trichloräthylen
Methyl-Aethyl- und Amyl-Alkohol	Heptan
Isopropylalkohol	Diäthyläther

angewandt und haben als am geeignetsten das Methyl-Äthyl-Keton gefunden.

Wenn man Voltol in der zehnfachen Menge Methyl-Äthyl-Keton löst, die Lösung auf 0°C abkühlt und über Nacht stehen lässt, bilden sich zwei Schichten. Als Bodenschicht erhält man ein zähflüssiges dickes Oel oder ein Harz, von dem sich die überstehende Lösung ohne weiteres oder noch besser nach kurzem Zentrifugieren bei 0°C quantitativ abscheiden lässt. Die Bodenschicht wird mit Aethyl-Methyl-Keton bei 0°C gewaschen. Dann werden beide Komponenten im Stickstoffstrom im Vacuum bei 100°C von dem Lösungsmittel befreit. Man erhält so ein ketonlösliches Oel und ein keton-unlösliches Harz.

Diese Methode beansprucht zunächst noch nicht das Recht, eine quantitative Trennung in Harz und Oel zu erzielen, ist aber einwandfrei reproduzierbar.

B) Ausgangsmaterial:

Nach obigem Verfahren haben wir folgende Ausgangsmaterialien in ihre Komponenten zerlegt:

- 1.) ein Endvoltol auf Reitbrook-Basis
- 2.) ein Endvoltol auf Venezuela-Basis
- 3.) ein voltolisiertes Mineralöl E/100 = 4
- 4.) ein Endvoltol auf Reitbrook-Basis (Voltol HE) hergestellt nach dem Halbvoltol-Einsatzverfahren. (Zu einem auf eine Viskosität von E/100 = 8 anvoltolisiertem Rüböl wurde die gesamte Menge Mineralöl zugesetzt und auf eine Viskosität von E/100 = 25 weiter voltolisiert.)
- 5.) ein Endvoltol auf Reitbrook-Basis (E-Voltol), hergestellt aus einer Mischung von Rüböl und Mineralöl 2 : 1, das auf E/100 = 25 voltolisiert wurde.

C) Zusammensetzung der ketonlöslichen Oele:

Die ketonlöslichen Oele, die man bei der Trennung obiger Ausgangsstoffe nach der beschriebenen Extraktionsmethode mit Methyl-Äthyl-Keton erhält, und deren Analysendaten in der Anlage 1 zusammengestellt sind, fallen je nach dem Ausgangsmaterial und dem Voltolisierungsverfahren in Mengen von 60 - 80 % an. Die Viskosität der Oele beträgt ca.  $25^{\circ}\text{E}/50^{\circ}\text{C}$ , d.h. die Viskosität des Ausgangsöls geht in der Regel von ursprünglich E/100 = 25 auf  $\text{E}/50^{\circ} = 25$  zurück.

Das Molekulargewicht hat sich gegenüber den Ausgangsölen, deren Analysen in Anlage 2 zusammengestellt sind, nicht wesentlich geändert. Der V.I. der Oele ist noch recht gut und liegt in der Regel über 100. Die Oele weisen noch eine hohe Verseifungs- und Jodzahl auf, was darauf hindeutet, dass sie noch einen grossen Anteil an Fettöl enthalten. Im grossen und ganzen sind die nach den verschiedenen Voltolisierungsverfahren mit verschiedenen Ausgangsmaterialien erhaltenen Oele (abgesehen von dem voltolisierten Oel des Versuches 3) einander sehr ähnlich.

### D) Das keton-unlösliche Harz:

Die keton-unlöslichen Harze, deren Analyse Anlage 3 enthält, sind demgegenüber in Abhängigkeit von dem Ausgangsmaterial und dem Voltolisierungsverfahren recht verschieden. Rein äusserlich unterscheiden sie sich stark in ihrer physikalischen Beschaffenheit, die gummiartig, elastisch, fadenziehend oder harzähnlich sein kann.

#### 1.) Thermisches Verhalten.

Auch das thermische Verhalten der Harze ist ganz verschieden. So sind z.B. die gummiähnlichen Produkte des Endvoltols auf Reitbrook-Basis nicht mehr schmelzbar, sondern zersetzen sich bei Temperaturen von ca. 300°C. Das ebenfalls gummiartige Harz eines Endvoltols auf Venezuela-Basis lässt sich zu einem zähen Oel aufschmelzen. Die Harze der Versuche 3, 4 und 5 zeigen in der Wärme einen gut fliessenden harzähnlichen Charakter.

#### 2.) Löslichkeit.

Wir haben die Löslichkeit der Harze in Paraffinum Liquidum (PL) untersucht und dabei festgestellt, dass die gummiartigen Harze, die bei dem Endvoltol auf Reitbrook- und Venezuela-Basis anfallen, in PL nicht mehr löslich sind. Die Harze der übrigen Versuche dagegen liessen sich in PL wieder auflösen.

#### 3.) Molekulargewicht.

Auch die Molekulargewichte der einzelnen Harze sind recht verschieden. Die gummiähnlichen Harze zeigen das niedrigste Molekulargewicht; die Produkte von mehr harzartigem Charakter dagegen liegen in ihrem Molekulargewicht niedriger.

Vergleicht man die Molekulargewichte der Ausgangsöle Anlage 3 mit denen der Harze Anlage 2, so sieht man, dass die Molekulargewichtssteigerung nicht so gross ist, dass sie auf einen Polymerisationsvorgang zurückgeführt werden könnte. Es muss vielmehr angenommen werden, dass es sich um Verbindungen handelt, die durch Kondensation entstanden sind, wobei die Frage noch offen bleiben muss, ob die Kondensation an der Carboxyl- oder an der Ester-Gruppe stattgefunden hat.

#### 4.) Verseifungszahl.

Die Verseifungszahlen der Oele liegen noch recht hoch, so dass man danach annehmen muss, dass ein Teil der Ester-Gruppen bei dem Kondensationsvorgang erhalten bleibt.

#### 5.) Ergiebigkeit.

Um festzustellen, ob die "Ergiebigkeit", d.h. die viskositätssteigernde Wirkung eines Voltolzusatzes auf Mineralöl, mehr auf die keton-unlösliche Harzkomponente als auf das ketonlösliche Oel zurückzuführen ist, haben wir mit den einzelnen Harzen Ergiebigkeitsprüfungen an PL durchgeführt (Zusatzverhältnis 1:10). Die in PL löslichen Harze konnten ohne weiteres verwendet werden. Die in Paraffinöl unlöslichen Harze der Versuche 1 und 2 haben wir bei Versuch 1 in einem gleichbleibenden Gemisch von Chloroform und Trichloräthylen, bei Versuch 2 in Chloroform vorgelöst, diese Vorlösung in das Paraffinöl eingebracht und das Lösungsmittel im Vacuum verdampft. Wie die Zusammenstellung der Anlage 2 zeigt, in der wir die Ergebnisse der Ergiebigkeitsprüfung einem reinem Paraffinöl gegenübergestellt haben, zeigen alle Harze eine gute Ergiebigkeit. Die grösste Ergiebigkeit zeigen die stark gummiartigen Harze der Versuche 1 und 2.

#### 6.) Schlammlösefähigkeit.

Sowohl das ketonunlösliche Harz als auch das ketonlösliche Oel zeigen die den Voltolen typische Fähigkeit, Schlamm in Lösung zu halten. Für das ketonlösliche Oel muss dabei die Frage offen bleiben, ob das Schlamm-Lösevermögen nicht auf etwa darin noch enthaltene Harzanteile zurückzuführen ist.

#### E) Einfluss des Voltolisierungsverfahrens

Vergleicht man die nach verschiedenen Voltolisierungsverfahren erhaltenen Komponenten, so sieht man, dass man durch Ausgangsmaterial und Art der Voltolisierung den Charakter, insbesondere der keton-unlöslichen Harze, ausserordentlich beeinflussen kann.

### 1.) Ausgangsmaterial.

Einen wesentlichen Einfluss auf den physikalischen Charakter des ketonunlöslichen Harzes hat das bei der Voltolherstellung verwandte Mineralöl. Ein Vergleich des Versuches 1 und 2 zeigt, dass man bei Verwendung von Reitbrook-Oel ein stark gummiartiges Harz erhält, das, wie bereits erwähnt, nicht mehr schmelzbar ist, während man bei Verwendung von Venezuela-Oelen ein weniger gummiartiges Produkt erhält, das sich noch aufschmelzen lässt.

Vergleicht man Versuch 3, bei dem nur ein Mineralöl voltolisiert wurde, mit z.B. Versuch 1 und 2, die einen Zusatz von Rüböl enthielten, so zeigt sich, dass die Harzmengen an sich bei der Verwendung von Mineralöl gegenüber einem unter Anwendung von Venezuela-Oel hergestellten Voltol, mengenmässig gleich, bei einem Endvoltol auf Reitbrook-Basis dagegen wesentlich niedriger waren.

Da jedoch der harzartige Charakter des Mineralöl-Voltols (Versuch 3) bei Zusatz von Rüböl in ein gummiartiges Produkt übergang, besteht kein Zweifel, dass die gummiartige Struktur unter Mitwirkung des Rüböls sich gebildet hat.

### 2.) Voltolisierungsverfahren.

Vergleicht man den Einfluss der verschiedenen Voltolisierungsverfahren der Versuche 1 - 4 auf die Harz-Struktur, so sieht man, dass man den Harzcharakter durch die Art der Voltolisierung, insbesondere durch das Mengenverhältnis von Rüböl zu Mineralöl, das jeweils dem Voltolisierungsprozess unterliegt, ausserordentlich beeinflussen kann. Es scheint, dass man Produkte harzartiger Struktur erhält, wenn man bei der Voltolisierung dafür sorgt, dass immer ein Rüböl-Ueberschuss vorhanden ist, indem man z.B. wie bei Versuch 1, das Mineralöl langsam und sukzessive zugibt. Voltolisiert man dagegen ein Gemisch von Rüböl zu Mineralöl 1 : 2, bei dem also bei jeder Voltolisierungsstufe Mineralöl im Ueberschuss vorliegt, so erhält man mehr Produkte von Harzstruktur.

Auch die Harzmenge kann man durch die Art der Voltolisierung sehr beeinflussen. So geben Endvoltole der gleichen Viskosität auf Reitbrob Basis je nach der Arbeitsweise einmal 18 % (Versuch 1) und das andere Mal 39% Harz (Versuch 4). Man kann also die Harzmenge und Struktur durch die Arbeitsweise bei der Voltolisierung beeinflussen.

F) Folgerungen:

Aus den obigen Versuchsergebnissen, die wir als nur vorläufige zu betrachten bitten und die wir nur wegen der Dringlichkeit der zurzeit in der Entwicklung befindlichen Aeroöle auf Voltol-Basis schon heute zur Kenntnis bringen, ergab sich als Folgerung:

- 1.) Das Endvoltol besteht aus einem Oel und aus Harz- bis Gummiartigen Verbindungen von höherem Molekulargewicht.
- 2.) Beide Komponenten haben die für Voltole typische Fähigkeit, Schlamm in Lösung zu halten.
- 3.) Die Komponenten liegen im Voltol in einem kolloid dispersen System vor-ähnliche Systeme geben bekanntlich Gemische von Mineralöl-Oppanol oder Igevin - das man durch Erwärmen (Entvoltolisierung) stören und durch selektive Lösungsmittel in einzelne Komponenten zerlegen kann. Ausser dem als besonders wirksam nachgewiesenen Methyl-Äthyl-Keton dürften sich unter geeigneten Bedingungen viele andere polare Lösungsmittel zur Störung des Kolloid-Systems eignen. Aus dem Molekulargewicht der harzartigen Substanzen ist zu folgern, dass der Voltolisierungsvorgang mehr in Richtung einer Kondensation als einer Polymerisation abläuft.
- 4.) Sowohl die Mineralölkomponente als auch das Rüböl wirken bei der Bildung der harzartigen Substanzen mit, wobei das Rüböl den Harzen mehr gummiartigen Charakter verleiht.
- 5.) Bezüglich der "Ergiebigkeit" spielen die Harze eine wesentliche Rolle.
- 6.) Ausgangsmaterial und Voltolisierungsbedingungen sind von Einfluss auf Menge und Struktur des Harzes.
- 7.) Aus den V.Z. der Harze, die wesentlich höher liegen als die der Ausgangsmaterialien, lässt sich folgern, dass die Harzbildung über verseifbare Komplexe verläuft, für die wohl das Rüböl verantwortlich zu machen ist.
- 8.) Grundsätzlich ist es durch die Trennungsmethode mit Aethyl-Keton möglich, sich nicht nur einen Einblick in die Zusammensetzung von Voltolen zu verschaffen, sondern auch die Fabrikation zu

kontrollieren

769

und sich Erkenntnisse zu verschaffen, wie man die Voltolisierung bezüglich Ausgangsmaterial und Arbeitsbedingungen leiten muss, um zu einem Harz von einer Struktur und Zusammensetzung zu kommen, die sich im Motor bezüglich Ringsticking-Bildung am günstigsten verhält.

Z E A

Anlage 1

Analysendaten der Keton-löslichen Oele.

Versuch, Nr.	Ausgangsmaterial	Ausbeute %	Viskosität Engler			V.I.	Mel. Gew.	V.Z.	N.Z.	Jod- zahl
			50°C	75°C	100°C					
1	Endvoltol auf Reitbrook- Basis	82	26	8,7	3,1	111	547	45,1	0,8	24,3
2	Endvoltol auf Venezuela- Basis	68	20	6,7	3,1	100	541	40,8	0,7	28,1
3	Vollolisiertes Mineralöl (Reitbrook)	68	20	5,8	2,7	68	516	1,8	-	-
4	Endvoltol HE	61	25	7,9	3,6	112	582	-	-	-
5	Endvoltol E	72	31	7,7	4,3	111	609	-	-	-

Anlage 2

Analysendaten der Keton-unlöslichen Harze.

Vers. Nr.	Ausgangsmaterial	Ausbeute, %	Mol. Gew.	Löslich-keit in PL	Erglebigkeit in PL	V.I.	Mol. Gew.	Beschaffenheit des Harzes, Bemerkungen
				PL	50°	75°	100°C	
1	Endvotol auf Reitbrook-Basis	18	876	unlöslich	17	7,6	4,1	447 kalt: gummiartig, zähfest vor dem Schmelzen: zer-setslich
2	Endvotol auf Venusuela Basis	32	702	dto.	20	8,3	4,3	432 kalt: gummiartig, weniger zähfest wie Versuch 1 in der Wärme: schmelzbar
3	Voltolisiertes Mineralöl (Reitbrook)	32	779	löslich	6,2	2,7	-	439 kalt: fließend in der Wärme: dünnflüssig
4	Endvotol HE	39	1241	löslich	9,5	3,9	2,2	481 kalt: fests zähflüssig in der Wärme: dünnflüssig
5	Endvotol E	28	1400	löslich	9,7	3,8	2,8	465 kalt: fließend in der Wärme: dünnflüssig
	Paraffinöl				5,2	2,4	1,6	88 88

Anlage 3

Analysendaten der Ausgangsstoffe

	Endvotol (Reitbrook) Versuch 1	Endvotol (Venezuela) Versuch 2	Voltolisier- tes Mineral- '61 Versuch 3	Endvotol HE Versuch 4	Endvotol E Versuch 5
spez. Gew./20°C	0,923	0,920	0,927		0,933
nD <sub>20</sub>	1,4972	1,4965	1,51512		1,50056
Molekulargewicht	618	633	589	801	902
C in Aromaten-Bindung	-		18,6		
C in Aliphaten- "	-		24,2		
C in Naphthen- "	-		57,2		
E/50°	-		38,5	229	303
E/75°	52,6	56	-	67	82
E/100°	21,9	24,1	4,31	27	30
V.I.	-		9,0		
Wp			2,14		
V.Z.	54,6	56,8		60,5	57,4
Jodzahl	26,3	25,7		34,4	43,5
Flamm.P.M.	219°	218°			
N.Z.	0,4	0,7		0,3	1,8