

## Untersuchungen über das Siede- und Alterungsverhalten von Schmierölen.

Von O. Widmaier und L. Nenninger.

Bericht aus dem Forschungsinstitut für Kraftfahrwesen und Fahrzeugmotoren an der Technischen Hochschule Stuttgart.

Die Frage der Zusammensetzung der Schmieröle ist noch völlig ungeklärt. Man kennt zwar die Eigenschaften, die ein für die Verwendung im Verbrennungsmotor bestimmtes Öl haben soll, und ist bestrebt, möglichst Öle mit diesen Eigenschaften herzustellen, aber die in einem Schmieröl auftretenden Kohlenwasserstoffgruppen sind derart verwickelt und umfangreich, daß eine genaue Analyse nicht möglich ist.

Es ist deshalb erforderlich, die Siedefraktionen zu ermitteln, die das Öl günstig oder ungünstig beeinflussen.

Auch der Einfluß von Luft bzw. Sauerstoff auf Schmieröl bei gleichzeitiger Einwirkung von Metallen bedarf der Klärung.

Nachstehend werden die Ergebnisse von Versuchen an sechs Schmierölen mitgeteilt, die mit dieser Zielsetzung vorgenommen wurden.

### Gliederung.

- I. Sinn und Ziel der Arbeiten.
- II. Versuchsdurchführung.
- III. Fraktionierte Destillation von Ölen.
  - a) Schrifttum über die Oldestillation.
  - b) Beschreibung der Versuchseinrichtung.
  - c) Arbeitsweise.
  - d) Ergebnisse der Siedeanalysen und der fraktionierten Destillationen.
  - e) Ergebnisse der physikalisch-chemischen Untersuchung der Fraktionen von sechs Ölen.
  - f) Alterung der Ölfractionen nach Noack.
  - g) Ergebnisse der physikalisch-chemischen Untersuchung der gealterten Fraktionen von sechs Ölen.
- IV. Versuche über die Alterung von Schmierölen unter dem Einfluß verschiedener Gase.
  - a) Schrifttum über Schmierölalterung.
  - b) Aufbau der Versuchsapparatur und Arbeitsweise.
  - c) Einfluß von verschiedenen Gasen auf die Schmierölalterung.
- V. Katalytische Einwirkung von Metallen auf die mit Sauerstoff behandelten Schmieröle.
  - a) Schrifttum über Metalleinwirkung auf Schmieröle.
  - b) Anordnung der Versuche.
  - c) Ergebnisse der Versuche über den katalytischen Einfluß von Metallen auf Schmieröle.
- VI. Zusammenfassung.
- VII. Schrifttum.

### I. Sinn und Ziel der Arbeiten.

Wie bekannt, befinden sich die Kenntnisse über den chemischen Aufbau der Schmieröle im Anfangszustand. Bis jetzt sind im wesentlichen nur die Eigenschaften bekannt, die ein Schmierstoff für seine motorische Verwendung haben muß. Wir wissen z. B., daß seine Zähigkeit nicht zu hoch liegen darf, damit er sich auch bei niedrigen Temperaturen an allen Schmierstellen gut ausbreitet; andererseits muß sie aber doch so hoch sein, daß das Öl bei den hohen Temperaturen im Motor nicht in den Verbrennungsraum gelangt [1].

Diese Forderungen wären leichter zu befriedigen, wenn man die chemischen Verbindungen, die am Aufbau eines Öles beteiligt sind, kennen würde, und auf Grund der im allgemeinen bekannten Eigenschaften dieser Verbindungen Schlüsse auf ihre Brauchbarkeit für die motorische Verwendung ziehen könnte. Zahlreiche Untersuchungen, die auf diesem Gebiet seither schon gemacht wurden, haben wenig Licht in die Kenntnisse über die Schmierölzusammensetzung gebracht. Mit den bis jetzt zur Verfügung stehenden Möglichkeiten ist es nicht zu erreichen, die Öle genau in ihre Bestandteile zu zerlegen. Arbeiten, wie die jener Amerikaner, die mit Hilfe einer Hochvakuumdestillation Schmierölfractionen in Siedeabschnitten von 3 zu 3° herstellen [2],

oder wie jene von Rossin [3], der nach einem umfangreichen Reinigungsprozeß die Schmierölfraction eines Midcontinentöles in 600 Einzelfractionen zerlegt hat, stehen in ihrem Wert in keinem Verhältnis zu der aufgewendeten Mühe, zumal auf diesem Wege keinesfalls eine einwandfreie Trennung in Einzelglieder zu erreichen sein wird.

Nun ist die chemische Zusammensetzung nur insofern wichtig, als es einerseits wissenschaftlich ist, welche Anteile in einem Öl für seine Verwendung im Motor schädlich sind, und andererseits, welche Anteile ein Öl unbedingt enthalten muß, damit seine motorischen Eigenschaften die bestmöglichen sind. Es ist somit die wichtigste Aufgabe, diese beiden verschieden gearteten Komponenten herauszufinden. Dabei kommt es im Grunde genommen gar nicht so sehr darauf an, welcher Herkunft ein Öl ist, das man zur Untersuchung vor sich hat, denn wenn man eine bestimmte Gruppe von chemischen Verbindungen in einer Ölsorte als schädlich für die Eigenschaften, wie Schmierfähigkeit oder Alterung erkannt hat, so wird sich diese Gruppe selbstverständlich in jedem anderen Öl genau so verhalten, und es dreht sich dann noch darum, sie jeweils zu bestimmen.

Im einschlägigen Schrifttum wird immer wieder von paraffinischen, aromatischen oder naphthenischen Ölen gesprochen, ohne daß man genaue Möglichkeiten hat, diese Beschaffenheit der Öle eindeutig zu ermitteln. Man greift nach Zorn [4] auf die bei der Benzingerinnung gewonnenen Erkenntnisse über die chemische Struktur der in der Benzinfraction enthaltenen niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffe zurück und wendet diese Kenntnisse auf die Schmierölfraction an. Oder aber man stützt sich auf das von den holländischen Chemikern Vlугter, Waterman und van Westen [5] im Oktober 1934 veröffentlichte sog. Ringanalyseverfahren. Nach dieser Ringanalyse wird vielfach gearbeitet [6] und auf ihren Ergebnissen dürfte nur allzuoft die Angabe des paraffinischen, aromatischen oder naphthenischen Charakters eines Öles beruhen.

So bestehend einfach die Berechnung des chemischen Arztes eines Schmieröls nach der Watermananalyse aus Dichte, Brechungszahl, Molekulargewicht und Anilinpunkt auch ist, so wird sie doch in weiten Kreisen der Ölfachleute zurückhaltend beurteilt. So ist Kadmer [7] von der Brauchbarkeit des Verfahrens nicht restlos überzeugt. Schultz [8], der kritische Nachprüfungen des Ringanalyseverfahrens angestellt hat, kommt zu dem Ergebnis, daß die Ringanalyse zwar in sich schlüssig zu sein scheint, aber gewisse Grundannahmen des Verfahrens allgemein nicht zutreffen, so daß von einer allgemeinen Anwendbarkeit keinesfalls die Rede sein kann.

Von den zahlreichen anderen Versuchen, die sich zum großen Teil in der Richtung erstrecken, bestimmte Struktureigenschaften zu ermitteln, indem der Nachweis für das Vorhandensein einzelner organischer Gruppen geführt wird, sollen in diesem Zusammenhang nur einige andeutungsweise erwähnt werden. So haben Davis und Mc Allister [9] festgestellt, daß die flüssigen Kohlenwasserstoffe der paraffinischen Öle aus Kettenparaffinen bestehen, die durch Naphthenringe verbunden sind. Roßmann [10] hat es unter-

nommen, die Zahl der Doppelbindungen in Ölen zu bestimmen. Mabery [11] hat festgestellt, daß die besten natürlichen Schmieröle wasserstoffreichen. Kohlenwasserstoffreichen angehören. Holzmann und v. Pilat [12] stellten höhere Fettsäuren in Mineralöledestillaten fest. Mair [13] hat Fraktionen aus dem extrahierten Anteil eines Midcontinent-schmieröles untersucht. Dunstan und Thole [14] sind der Meinung, daß das Vorhandensein ungesättigter Kohlenwasserstoffe im natürlichen Schmieröl zum Zustandekommen wünschenswerter Öleigenschaften nötig ist.

Eine andere Versuchsrichtung zur Konstitutionsermittlung von Schmierölen, die bereits schöne Teilergebnisse zeitigte, wurde besprochen, als man zu der Überzeugung gelangte, daß die Struktur der die Öle aufbauenden Stoffe mit den Mitteln der Chemie von der Ölseite her nicht geklärt werden kann. Man untersuchte synthetische Kohlenwasserstoffe und andere eindeutig geklärte Verbindungen auf ihre Eigenschaften, wie Zähigkeit, Wichte, Verkokung und stellte auf Grund von Übereinstimmung mit den Eigenschaften vorliegender Schmieröle fest, ob die genannten Verbindungen im Öl enthalten sein können oder nicht. Teils mußte man die Verbindungen herstellen, teils wurden auch bereits bekannte herangezogen. Vor allem waren es Beziehungen zur Zähigkeit, zur Brechzahl und Wichte, die man suchte und auch auffand.

Einer der ersten war Spilker [15], der in der Anhäufung von Methylgruppen im Molekül eine Zähigkeitserhöhende Eigenschaft ermittelte. Mikeska [16] hat ein- und mehrkernige aromatische Ringsysteme untersucht. Sie wurden mit Seitenketten der verschiedensten Größe verknüpft, wobei der Einfluß der Seitenketten, ihr Austausch, ihre Stellung zum Ringsystem, sowie das hydrierte Ringsystem untersucht wurden. Von allen Verbindungen wurden die Eigenschaften, wie Zähigkeit, Wichte, Viskositätsindex, Brechung, Anilinpunkt, Conradsonverkokung, bestimmt und diese physikalischen Eigenschaften den chemischen Eigenschaften gegenübergestellt. Nelson [17] hat die Eigenschaften von Paraffinen, von Olefinen von einfachen Benzolderivaten, von komplexen Benzolkohlenwasserstoffen, von Viel-Ring-Kohlenwasserstoffen geprüft. Landa [18], Dover und Helmers [19], Hugel [20] und Lerer [20a] haben ebenfalls zahlreiche Kohlenwasserstoffe untersucht. Die Klärung des Zusammenhanges zwischen der Ringbildung der ungesättigten Bindungen und der Kettenverzweigung ist Hugels Verdienst. Fischer und Koch [21] haben es in ihren zahlreichen Arbeiten über die synthetischen Schmieröle aus Kogasin als feststehend erkannt, daß zum Zustandekommen der Schmieröleigenschaften und der Schmierfilmbildung die Anwesenheit aromatischer Ringe erforderlich ist.

Der Gedanke, aus den Erfahrungen, die an synthetischen Verbindungen gemacht wurden, Rückschlüsse zu ziehen und dazu überzugehen, synthetische Gemische herzustellen, die in ihren Eigenschaften den Schmierölen entsprechen, liegt auf der Hand. Solche Versuche wurden z. B. von Ward [22] gemacht, der röntgenographische Untersuchungen an Benzol-cyclohexan-Gemischen anstellte, oder von Hessels, van Krevelen und Waterman [23], die aus Äthylen und äthylenhaltigen Gasen durch Polymerisation Schmieröle herstellten und deren Eigenschaften bestimmten. Wichtiger sind in diesem Zusammenhang die Arbeiten zur Gewinnung synthetischer Öle, die zuerst von H. W. Klever [23a], später von der I. G. Farbenindustrie gemeinsam mit der Standard Oil of New Jersey, sowie von Fischer, Koch und Mitarbeitern [24] durchgeführt wurden. Diese Arbeiten führten schließlich zu unseren im Gebrauch befindlichen synthetischen Ölen. Daß man synthetische Öle durch Zusatzmittel, wie Opanol, Paratone und andere, verbessern muß, spielt hierbei keine Rolle. Wesentlich ist vor allem, daß es überhaupt gelungen ist, synthetische Öle herzustellen.

Man ist jetzt so weit, daß man einen großen Teil der Schmieröle in Deutschland auf synthetischem Wege im Anschluß an die Benzinsynthese gewinnt, und es ist somit erklärlich, wenn man an solche Öle, soweit sie sich auf dem

Markt befinden, ebenfalls herangeht, um ihren chemischen Aufbau zu ergründen und gegebenenfalls auf diese Weise Rückschlüsse auf die natürlichen Öle zu ziehen.

Der geschilderte unbefriedigende Stand der heutigen Kenntnisse und die zunehmende Bedeutung der Schmierung für die Weiterentwicklung des schnelllaufenden Verbrennungsmotors veranlaßten das Forschungsinstitut für Kraftfahrwesen und Fahrzeugmotoren in Stuttgart, sechs Schmieröle verschiedener Herkunft in bezug auf ihr Siede- und Alterungsverhalten zu prüfen.

II. Versuchsdurchführung.

Zahlentafel 1 zeigt die physikalisch-chemischen Eigenschaften der sechs Öle. Trotz der seitherigen nicht gerade überzeugenden Erfolge, die man mit der Schmieröldestillation machte, wurde eine solche nochmals in verbesserter Form vorgenommen. Auf die in Amerika durchgeführte starke Aufteilung in sehr viele Einzelaktionen wurde verzichtet und man begnügte sich damit, wenige Fraktionen zu gewinnen, die dann ihrerseits weiter behandelt wurden. Nach der üblichen physikalisch-chemischen Untersuchung auf Zähigkeit, Wichte, Säuregehalt usw. wurde die Alterung der Schmierölfraktionen nach Noack durchgeführt und die gealterten Produkte wiederum physikalisch-chemisch untersucht. Auch das Ausgangsfrischöl wurde gealtert, um Vergleiche anstellen zu können.

Zahlentafel 1. Physikalisch-chemische Eigenschaften der sechs untersuchten Öle.

Öl-bezeichnung	Wichte bei 20° C	Zähigkeit bei 50° C;		Pol-Höhe	Versel-fungszahl mg KOH/g	Flamm-punkt °C
		bei 50° C; °E	bei 60° C °E			
Öl 1	0,9183	58,19	19,02	1,70	3,78	239
Öl 2	0,8715	21,88	8,46	1,74	0,39	235
Öl 3	0,8991	33,26	10,62	1,91	0,25	246
Öl 4	0,8855	33,84	11,91	1,70	0,22	233
Öl 5	0,8956	58,54	18,04	1,91	0,34	266
Öl 6	0,8806	75,08	22,56	1,89	0,22	255

Parallel mit dieser Versuchsreihe lief eine andere, die sich darauf erstreckte, die oben angeführten sechs Öle in ihren Altersbedingungen näher zu betrachten. Wie erwähnt, waren die Frischöle der Noackalterung unterzogen worden, andererseits wurden sie aber auch mit verschiedenen Gasbestandteilen der Luft behandelt sowie dem katalytischen Einfluß von Metallen bei der Behandlung mit Gasen unterzogen.

III. Fraktionierte Destillation von Ölen.

a) Schrifttum über die Öldestillation.

Bevor an die Fraktionierung der sechs Öle gegangen werden konnte, mußte man von jedem Öl den Siedeverlauf kennen, denn nur auf Grund des Siedeverhaltens kann man feststellen, in welchen Temperaturbereichen die einzelnen Fraktionen destillieren. Hierbei galt es, eine Apparatur zu finden, die es gestattet, sowohl die Siedeanalyse eines Öles, als auch seine fraktionierte Destillation unter gleichen Bedingungen auszuführen. Bekanntlich läßt sich ein Öl bei normalem Luftdruck nicht destillieren, weil schon vor dem Erreichen der Verdampfungstemperatur Zersetzung (Krakung) eintreten würde. Aus diesem Grunde ist man darauf angewiesen, Öldestillationen bei vermindertem Druck, also im Vakuum, auszuführen. Der Vorteil der Vakuumdestillation liegt in der Erniedrigung der Temperatur, bei der destilliert werden kann.

Im Schrifttum sind zahlreiche Versuchsverfahren für die Vakuum bzw. Hochvakuumdestillation von Ölen angegeben, so von Freund und Tamm [24], Davis und Hornberg [25], Cuthrin und Higgins [26], Vesper [27], Lane und Garton [28], Richter [29], Schicktanx [30], Watson und Wirth [31], Peterkin und Ferris [32], Robinson [33], Blade [34], Gavin [35],

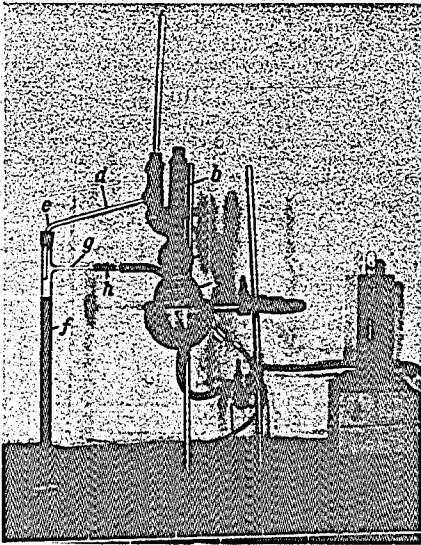


Bild 1. Einrichtung zur Bestimmung des Siedeverhaltens von Schmierölen.

Louis und Mitarbeiter [36], Woog und Chmelevsky [37], Iselin [38], von Tilman [39]. Von den seither angeführten Arbeiten wurde aber keine berücksichtigt; vielmehr wurden zwei Methoden, die von Spausta [40] und von Walther [41] beschrieben worden sind, einer näheren Prüfung unterzogen. Die von beiden Verfassern gemachten Erfahrungen sind beim Aufbau der Destillationsapparatur herangezogen und im Hinblick auf die fraktionierte Destillation im Institut abgeändert worden.

#### b) Beschreibung der Versuchseinrichtung.

Zur Aufnahme des Öles wurde ein Claisenkolben *a* genommen, Bild 1, wie ihn Spausta [40] beschreibt. Die Einrichtung enthält zwischen den Ansatztürmen *b* und dem eigentlichen Kolben *a* eine Kugel *c*. Die Kugel *c* hat einen Durchmesser von 50 bis 55 mm, wenn der Kolben selbst 200 cm<sup>3</sup> faßt. Sie hat den Zweck, die Schaumbildung abzufangen. Würde man einen gewöhnlichen Claisenkolben neh-

men, so könnte der sich bildende Ölschaum selbst über destillieren. Walther [41] konnte bei seiner Destillation einen einfachen Claisenkolben benutzen, da er bei 10 mm QS absolutem Druck arbeitete, wobei die Gefahr des Schäumens schon wesentlich geringer ist. Im Institut dagegen sollte mit einem Druck von höchstens 1 bis 2 mm QS gearbeitet werden.

Bei der von Spausta angegebenen Einrichtung geht das Dampfableitungsrohr in einen Kühler über, was geändert wurde (s. Bild 1). Das Dampfableitungsrohr *d* wurde so lang gewählt (300 mm), daß die umgebende Luft die Öldämpfe kühlt. Außerdem enthält es im Gegensatz zu Spausta keinen zur Vakuumpumpe führenden Ansatz, sondern mündet im Winkel *e* unmittelbar in das zur Aufnahme des destillierenden Öles bestimmte Vorlagerrohr *f*. Dieses Vorlagerrohr ist, wie Bild 1 zeigt, ein mit Teilung bis 100 cm<sup>3</sup> versehenes 500 mm langes Reagenzrohr, das ein seitliches Ansatzrohr *g* mit dem Schliff *h* besitzt; an dem Schliff *h* kann die Vakuumleitung angeschlossen werden.

Will man nun fraktionierte destillieren und beispielsweise jeweils 20 cm<sup>3</sup> Öl auffangen, so nimmt man an dem beschriebenen Dampfableitungsrohr eine Änderung vor (s. Bild 2).

Man schaltet unterhalb des Winkels *e* einen Dreiwegehahn *i* mit einer Öffnung nach außen ein und schmilzt am Winkel *e* einen Ansatzstutzen an das Dampfableitungsrohr an. Der Ansatzstutzen wird mit der Vakuumleitung über einen Dreiwegehahn *k* verbunden. Dieser Dreiwegehahn *k* ist für die fraktionierte Destillation in die Vakuumleitung wenige Zentimeter hinter dem Schliff *h* einzusetzen. Als Vorlagegefäß dient auch bei der fraktionierten Destillation ein graduiertes Reagenzrohr *f* von entsprechend geringerer Länge (250 mm) und kürzerer Einteilung, aber sonst gleicher Beschaffenheit, wie dasjenige für die Siedeanalyse.

Sind nun bei der fraktionierten Destillation die ersten 20 cm<sup>3</sup> Öl im Vorlagerrohr *f* aufgefangen, so schaltet man das Vakuum nicht ab, sondern verbindet den Destillationskolben unmittelbar mit der Vakuumpumpe über den Hahn *k* und den Ansatzstutzen und hebt das Vakuum nur in der Vorlage *f* mit Hilfe des Hahnes *i* auf. Nach sofortigem schnellen Auswechseln der Vorlage kann durch Zurückschalten der Hähne *k* und *i* auf die ursprüngliche Stellung die Destillation fortgeführt werden.

Die wenigen Öltröpfchen, die sich im Dampfableitungsrohr oberhalb vom Hahn *i* während des Wechsels angesammelt haben, werden sofort in die Vorlage nachtropfen. Diese unterschiedliche Gestaltung des Dampfableitungsrohres macht die Apparatur sowohl für Siedeanalysen als auch für fraktionierte Destillationen bei gleichen Versuchsbedingungen brauchbar. Für Siedeanalysen muß man eine geeignete Vorlage mit 100 cm<sup>3</sup> Teilung wählen und die Hähne unverändert belassen.

Der Kolben *a*, die Kugel *c* und die Ansatztürme *b* werden mit Asbestschnur umwickelt, um die Wärmeableitung möglichst zu verhindern.

Als Kapillare dient eine solche aus Glas, die man am besten selbst herstellt.

Beheizt wurde mit einem Kolbenheizer von 350 W bei 1,6 A und 220 V. Zur besseren Regelung der Beheizung war ein Schiebewiderstand vorgeschaltet. Zur Erzeugung des Vakuums wurde eine Ölluftpumpe *n* von Leybold benutzt, die einen absoluten Druck von 0,1 mm QS erzeugt, der durchschnittlich während der ganzen Versuche gehalten werden konnte. Zur Sicherheit ist eine Woulffsche Flasche *l* zwischengeschaltet. Der Druck wird mit einem Manometer *m* gemessen.

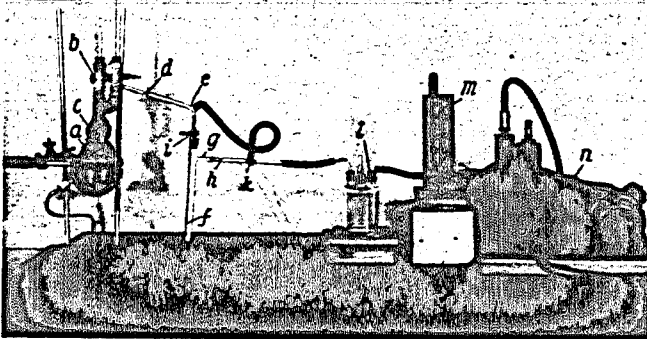


Bild 2. Einrichtung zur fraktionierten Destillation.

c) Arbeitsweise.

100 cm<sup>3</sup> Öl werden mit einer Pipette abgemessen und in den Kolben *a* eingesaugt; sodann wird der Kolben angeheizt und nach 5 min die Ölpumpe eingeschaltet, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur nicht zu schnell ansteigt. Bei in Betrieb befindlicher Ölpumpe und langsam steigender Erwärmung sind die ersten Öldämpfe in etwa 20 min zu erwarten. Jetzt ist darauf zu achten, daß die Destillation gleichmäßig vor sich geht und vor allem die Geschwindigkeit gleich bleibt, der Druck wird auf 1 mm QS gehalten und laufend kontrolliert. Dies ist vor allem wichtig, sobald das Auftreten von dicken Dämpfen die eintretende Zersetzung anzeigt, da hierdurch das Vakuum verschlechtert wird. Diese eintretende Zersetzung kann übrigens ein Maß für die Güte des Schmieröles sein. Will man eine Siededestillation durchführen, so liest man die Destillations-temperatur von 5 zu 5 cm<sup>3</sup> ab und trägt sie in ein Siedeblatt ein zwecks Aufzeichnung der Siedekurve und Berechnung der Siedekennzahl.

Will man fraktioniert destillieren, so wechselt man die Vorlage wie unter IIIb beschrieben. Sobald die letzten Öldämpfe überdestilliert sind, schaltet man die Heizung ab, läßt den Kolben erkalten und hebt das Vakuum erst auf, nachdem die Temperatur im Destillationskolben auf 50° gefallen ist; man vermeidet dann Selbstentzündung der Öldämpfe. Die Destillation dauert durchschnittlich 90 min. Die höchste Fehlergrenze kann mit ±1% angegeben werden. Achtet man nicht auf zeitlich gleichmäßigen Destillationsverlauf von etwa 1,5 cm<sup>3</sup> Öl/min in der Vorlage, so erhält man ein völlig falsches Bild über den Siedeverlauf.

Folgende Öle wurden zur Untersuchung herangezogen:

- Öl 1 Aero-Shell mittel,
- 2 RV-Motorenöl (synthetisch),
- 3 Mobilöl AF,
- 4 Essolub 50,
- 5 Rotring } beide aus deutschem
- 6 Grünring } Erdöl hergestellt.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser sechs Öle sind aus Zahlentafel 1 zu ersehen.

d) Ergebnis der Siedeanalysen und der fraktionierten Destillationen.

Die durchgeführten Siedeanalysen zeigten auch im Wiederholungsfalle gute Übereinstimmung der jeweiligen Siedekennzahlen, die für die sechs Öle aus Zahlentafel 2 zu ersehen sind. Es konnte nachgewiesen werden, daß die in Abschnitt IIIc erwähnten zeitlichen Bedingungen genau eingehalten werden müssen. Wie aus Zahlentafel 2 zu ersehen ist, sind ohne Berücksichtigung der vorgeschriebenen Zeiten festgestellten Werte um durchschnittlich 5% höher als die tatsächlichen Siedekennzahlen, was daran liegt, daß bei zeitlich unvorschriftsmäßiger Destillation die Siedetemperaturen durch übermäßiges Heizen zu hoch getrieben

Zahlentafel 2. Siedekennzahlen und Endtemperaturen von sechs destillierten Ölen.

Öl-bezeichnung	Siedekennzahlen		Endtemperaturen in °C	
	mit Berücksichtigung der Zeit	ohne Berücksichtigung der Zeit	mit Berücksichtigung der Zeit	ohne Berücksichtigung der Zeit
Öl 1	254	265	320	330
Öl 2	273	284	340	360
Öl 3	273	282	352	362
Öl 4	279	302	353	352
Öl 5	301	320	370	390
Öl 6	313	317	371	372

werden und somit die Kennzahlen sich erhöhen. Die Endtemperaturen der Siededestillation sind ebenfalls aus Zahlentafel 2 zu ersehen. Auch hier sind die Werte, die aus Destillationen ohne Berücksichtigung der zeitlichen Vorschrift hervorgegangen sind, durchschnittlich um 10 bis 20° C höher.

Aus Zahlentafel 3 und Bild 3 ist ferner zu ersehen, daß die tatsächlichen Destillationstemperaturen im allgemeinen nicht über 370° C ansteigen, wobei stets über 90%, teilweise sogar 98% des Öles überdestillieren. Allerdings wurde bei etwa 350° Spaltung beobachtet, was für den Fall berücksichtigt werden muß, daß man eine Siedeanalyse durchführen will.

Die der Siedeanalyse unterzogenen Öle wurden einer kurzen physikalisch-chemischen Untersuchung unterzogen, um ihre Güte nach der Destillation zu beurteilen; dabei stellte sich als hauptsächliches Merkmal eine teilweise recht

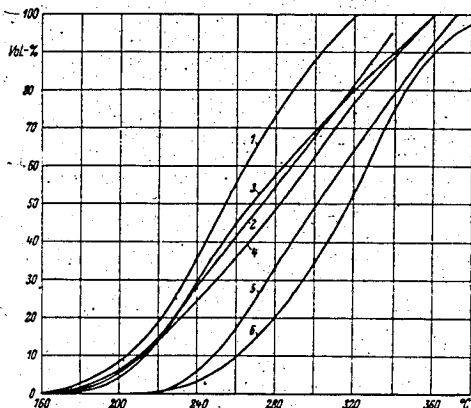


Bild 3. Siedekurven der sechs untersuchten Öle.

Zahlentafel 3. Siedeverhalten der sechs untersuchten Öle (übergewandene Mengen in Vol.-%) bei 1 mm QS.

Öl-bezeichnung	Temperatur °C										
	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260
Öl 1	0	0,6	2,5	5,0	8,0	12,5	18,7	26,5	35,0	45,5	55,0
Öl 2	—	—	1,0	3,0	6,0	9,5	14,5	21,0	27,5	34,0	41,0
Öl 3	—	—	0,2	1,5	4,2	8,0	13,5	20,5	29,5	37,5	44,5
Öl 4	—	0,5	1,5	3,0	5,5	9,5	14,0	19,5	24,5	30,0	36,0
Öl 5	—	—	—	—	—	—	0,5	3,0	6,0	11,0	17,0
Öl 6	—	—	—	—	—	0	0,5	1,5	3,0	6,0	9,5

Öl	Temperatur °C										
	270	280	290	300	310	320	330	340	350	360	370
Öl 1	65,0	73,0	80,5	85,5	93,5	98,5	—	—	—	—	—
Öl 2	47,0	54,0	60,5	62,5	74,0	80,5	87,5	95,0	—	—	—
Öl 3	51,0	57,5	63,0	69,0	74,5	80,0	85,0	90,0	94,0	—	—
Öl 4	42,0	48,5	55,0	62,0	69,0	76,0	82,0	88,0	93,5	—	—
Öl 5	25,0	33,5	41,5	49,0	56,5	64,0	71,5	79,0	85,5	92,0	98,5
Öl 6	14,5	20,0	26,5	34,0	43,0	52,5	64,0	74,5	83,0	89,5	94,0

Zahlentafel 4. Zähigkeitsunterschiede zwischen Frischöl und destilliertem Öl.

Öl- bezeichnung	Frischöl		Destilliertes Öl	
	*E bei 30° C	*E bei 50° C	*E bei 30° C	*E bei 50° C
Öl 1	58,2	19,0	34,5	9,8
Öl 2	21,9	8,5	12,6	4,7
Öl 3	33,3	19,6	—	8,1
Öl 4	33,8	11,9	—	8,4
Öl 5	58,5	18,0	40,4	11,7
Öl 6	75,1	22,6	27,1	10,2

erhebliche Schmierölverdünnung heraus, die in der Zähigkeit zum Ausdruck kommt.

Zahlentafel 4 zeigt für 30° C und 50° C die Zähigkeitsunterschiede zwischen Frischöl und destilliertem Öl.

Die Schmierölverdünnung erklärt sich aus der Erwärmung der Öle, wobei Spaltprodukte auftreten; nach Mayer-Burgström [41a] tritt Ölverdünnung ein, sobald man ein Öl unter Ausschluß von Sauerstoff erwärmt, obwohl dabei die leichtflüchtigen Bestandteile verlorengehen. Öl 3, welches nach der ersten Siedeanalyse eine Zähigkeit von 8,1° E bei 50° C zeigt, wurde z. B. einer nochmaligen Siedeanalyse unterzogen, worauf die Zähigkeit auf 6,7° E bei 50° C abgesunken war, ein Beweis mehr für die Richtigkeit der angeführten Erklärung.

Nachdem die Siedeanalysen den Verlauf der Destillation gezeigt hatten, ging man dazu über, die sechs Öle zu fraktionieren, und zwar wurden sie in je vier Fraktionen zerlegt. Dabei wurden die Fraktionen nicht auf Grund der Temperaturen vorher bestimmt, sondern bei jedem Öl in gleicher Weise je 100 cm<sup>3</sup> Frischöl in 4 mal 25 cm<sup>3</sup> zerlegt; es wurde also immer ein Wechsel der Vorlage vorgenommen, sobald 25, 50, 75 cm<sup>3</sup> Öl abdestilliert waren.

In Zahlentafel 5 sind die Endtemperaturen der vier Fraktionen von jedem der sechs Öle aufgeführt.

#### e) Ergebnisse der physikalisch-chemischen Untersuchungen der Fraktionen von sechs Ölen.

Von den sechs in je vier Fraktionen zerlegten Ölen wurden die Wichten, Zähigkeiten, Neutralisations- und Verseifungszahlen bestimmt. Zahlentafel 6 zeigt die Ergebnisse.

Man kann bei den Wichten und den Zähigkeiten der Fraktionen ein stetiges Ansteigen der Werte beobachten. Bemerkenswert ist, daß die Zähigkeit des Frischöls dem Mittelwert entspricht, den man erhält, wenn man die Zähigkeitswerte der vier Fraktionen addiert und die Summe durch 4 teilt; ausgenommen sind die Öle 5 und 6, denn hier liegt dieser Mittelwert unter dem des Frischöls.

Diese Beobachtungen erlauben es, einen Rückschluß auf die molekulare Beschaffenheit der Öle zu ziehen; danach kann man annehmen, daß die Moleküle bei der 3. und 4. Fraktion am größten sind, daß also hier vielfach neben den höher siedenden Kohlenwasserstoffen Ringverbindungen vorliegen. Ein Beweis für die Annahme der ansteigenden Molekülgröße liefern die bei den Fraktionen der Öle 1 und 5 bestimmten Molekulargewichte:

	Fraktion	1	2	3	4
Öl 1		370	437	514	637
Öl 5		529	574	586	636.

Die Molekulargewichte zeigen, daß Öl 1 wesentlich mehr niedrig molekulare Verbindungen enthält als Öl 5. Die Molekulargewichte der Frischöle sind vom Öl 1 im Mittel 440 und vom Öl 5 im Mittel 575. Auch darin kommt der Unterschied zum Ausdruck.

Die Polhöhe nimmt — ausgenommen Öl 1 — im allgemeinen innerhalb der einzelnen Fraktionen eines Öles ab. Kadmer [2] gibt folgende Werte für die Polhöhe im Zusammenhang mit der chemischen Konstitution der Öle an.

- Aromatische Öle über 3,
- naphthenische Öle 2,2 bis 3,
- paraffinische Öle 1,6 bis-2.

Zahlentafel 5. Endtemperaturen der Fraktionen der sechs untersuchten Öle in °C.

Öl- bezeichnung	I. Fraktion	II. Fraktion	III. Fraktion	IV. Fraktion
Öl 1	228	254	283	313
Öl 2	236	274	312	340
Öl 3	234	268	311	352
Öl 4	241	283	318	353
Öl 5	269	301	334	364
Öl 6	287	317	330	372

Zahlentafel 6. Physikalisch-chemische Kennwerte der Fraktionen der sechs Öle.

Öl- bezeichnung	Wichte bei 30° C	Zähigkeit in °E vor der Alterung			Pol- höhe	Verseifungs- zahl mg KOH/g	
		bei 30° C	bei 50° C	bei 100° C			
Öl 1	Fr. 1	0,8975	8,34	3,32	1,42	1,33	0,20
	Fr. 2	0,9129	33,97	9,40	1,87	2,87	0,10
	Fr. 3	0,9192	77,16	18,68	2,45	2,78	0,52
	Fr. 4	0,9233	107,60	24,40	3,00	2,91	28,84
Öl 2	Fr. 1	0,8443	5,06	2,48	1,34	1,71	0,28
	Fr. 2	0,8534	13,91	5,16	1,63	2,03	0,50
	Fr. 3	0,8679	34,64	11,36	2,23	1,93	0,50
	Fr. 4	0,8645	47,50	15,44	2,64	1,80	0,22
Öl 3	Fr. 1	0,8855	6,61	2,87	1,37	2,27	1,93
	Fr. 2	0,8954	18,04	6,25	1,75	2,04	1,56
	Fr. 3	0,9005	41,92	12,88	2,33	2,00	1,77
	Fr. 4	0,9075	72,58	21,97	3,16	1,92	1,64
Öl 4	Fr. 1	0,8700	5,53	2,67	1,37	1,73	0,34
	Fr. 2	0,8772	18,73	6,50	1,78	1,97	0,34
	Fr. 3	0,8859	40,25	12,89	2,43	1,85	0,28
	Fr. 4	0,8887	50,15	16,19	2,81	1,78	0,22
Öl 5	Fr. 1	0,8888	17,79	6,25	1,75	2,04	0,28
	Fr. 2	0,8892	28,76	10,19	2,08	1,98	0,00
	Fr. 3	0,8941	52,37	16,04	2,66	1,93	0,11
	Fr. 4	0,8981	57,00	17,71	2,88	1,86	0,11
Öl 6	Fr. 1	0,8722	17,12	6,00	1,68	2,25	0,56
	Fr. 2	0,8738	35,85	12,13	2,23	2,04	0,45
	Fr. 3	0,8815	51,70	16,47	2,84	1,74	0,45
	Fr. 4	0,8858	63,06	17,06	2,90	1,78	0,22

Demnach wären alle untersuchten Öle paraffinbasisch und auch bei allen Fraktionen — mit Ausnahme der des Öles 1 — würde dies im wesentlichen zutreffen. Nach dieser Einteilung müßten sich also in den Fraktionen hauptsächlich hochsiedende Kohlenwasserstoffe befinden.

#### f) Alterung der Ölfractionen nach Noack.

Nachdem mit Hilfe der fraktionierten Destillation genügende Mengen von den einzelnen Fraktionen gewonnen waren, wurden die vier Fraktionen jedes Öles und das dazugehörige Frischöl der Alterung nach Noack [42] unterzogen. Es wurde eine Stunde bei 250° C und 20 mm QS gealtert. Der Verdampfungsverlust war bei der 1. und 4. Fraktion am größten, bei der 2. und 3. stets gering, Zahlentafel 7. Der Asphaltgehalt ist bei der 3. und 4. Fraktion am höchsten und übersteigt den des Frischöles.

#### g) Ergebnisse der physikalisch-chemischen Untersuchung der gealterten Fraktionen von sechs Ölen.

Aus Zahlentafel 8 sind die Zähigkeiten, Polhöhen und Verseifungszahlen nach der Alterung zu ersehen. Bei einem Vergleich mit den vor der Alterung ermittelten Werten (Zahlentafel 1) zeigt sich, daß wesentliche Unterschiede bei den einzelnen Ölen nicht bestehen. Dies ist ein Zeichen dafür, daß durch die fraktionierte Destillation bei den einzelnen Fraktionen schon die Änderung eintritt, die sonst durch die Alterung herbeigeführt wird und die in der Spaltung und Polymerisation von Verbindungen bestehen dürfte.

Zahlentafel 7. Alterung der Fraktionen der sechs untersuchten Öle.

Öl- bezeichnung	Ver- dampfungs- verlust in %	Ölge Anteil in Gew.-%	Asphalt in Gew.-%
Öl 1	7,40	93,22	5,78
Fr. 1	33,30	97,48	1,96
Fr. 2	7,70	98,23	1,55
Fr. 3	1,85	97,70	1,83
Fr. 4	3,54	92,13	6,37
Öl 2	6,23	95,53	4,36
Fr. 1	22,92	96,56	3,37
Fr. 2	4,92	97,16	2,67
Fr. 3	1,54	94,63	4,94
Fr. 4	7,52	90,09	7,33
Öl 3	6,23	94,07	4,31
Fr. 1	16,15	96,48	2,71
Fr. 2	4,61	96,28	2,91
Fr. 3	3,70	94,59	4,47
Fr. 4	7,69	92,83	4,83
Öl 4	7,00	90,92	7,48
Fr. 1	23,36	95,45	4,03
Fr. 2	3,07	96,18	3,62
Fr. 3	3,01	90,16	8,01
Fr. 4	9,55	85,65	11,14
Öl 5	1,84	96,72	2,41
Fr. 1	4,38	98,81	1,09
Fr. 2	1,00	98,79	0,99
Fr. 3	2,00	98,45	1,37
Fr. 4	7,92	96,56	2,67
Öl 6	1,46	96,74	2,88
Fr. 1	5,31	96,96	2,63
Fr. 2	1,38	97,31	2,21
Fr. 3	4,61	94,98	4,12
Fr. 4	8,79	92,38	5,54

Zahlentafel 8. Zähigkeiten- und Verseifungszahlen nach Alterung der sechs untersuchten Öle und ihrer Fraktionen.

Öl- bezeichnung Fraktion	Zähigkeit in °E nach der Alterung			Pol- Höhe	Verseifungszahl mg KOH/g
	bei 30° C	bei 50° C	bei 100° C		
Öl 1	58,00	17,99	2,80	1,94	3,96
Fr. 1	14,42	4,83	1,55	2,66	0,61
Fr. 2	36,57	10,01	1,92	2,90	0,44
Fr. 3	84,70	20,10	2,57	2,83	0,89
Fr. 4	134,91	32,16	3,27	2,77	14,50
Öl 2	30,00	10,17	2,17	1,82	0,69
Fr. 1	6,81	2,98	1,41	1,82	0,83
Fr. 2	15,31	5,66	1,68	2,05	0,68
Fr. 3	37,74	11,98	2,29	1,97	0,75
Fr. 4	97,31	27,47	3,63	1,94	0,28
Öl 3	41,26	12,67	2,27	2,10	0,57
Fr. 1	8,10	3,41	1,43	1,81	0,61
Fr. 2	22,66	7,57	1,82	2,20	0,45
Fr. 3	48,12	14,33	2,44	2,07	0,65
Fr. 4	104,43	27,66	3,60	2,02	0,57
Öl 4	48,87	15,52	2,69	1,84	0,46
Fr. 1	7,01	3,10	1,43	1,68	0,89
Fr. 2	19,92	6,95	1,82	2,03	0,90
Fr. 3	52,04	15,67	2,66	1,99	0,99
Fr. 4	126,78	34,20	4,02	2,04	0,16
Öl 5	60,00	18,28	2,87	1,93	0,26
Fr. 1	19,18	6,55	1,76	2,15	0,52
Fr. 2	34,81	11,14	2,18	2,04	0,14
Fr. 3	65,76	19,23	2,97	1,90	0,38
Fr. 4	125,00	35,55	4,29	1,90	0,17
Öl 6	81,85	23,65	3,41	1,86	0,15
Fr. 1	19,82	6,85	1,82	1,95	0,65
Fr. 2	42,43	13,19	2,43	1,91	0,17
Fr. 3	81,15	22,79	3,34	1,90	0,35
Fr. 4	124,02	33,52	4,32	1,88	0,34

IV. Versuche über die Alterung von Schmierölen unter dem Einfluß verschiedener Gase.

a) Schrifttum über Schmierölalterung.

In fast allen Arbeiten, die sich mit Schmieröluntersuchungen in bezug auf ihre motorische Eignung befassen, wird Wert auf die Alterungsprüfung gelegt. Man bezeichnet damit jede Laboratoriumsmethode, die geeignet ist, ein Öl in kurzer Zeit in einen Zustand zu verwandeln, der mit dem Zustand eines im Motor gealterten Öls verglichen werden kann. Es gibt nun etwa 23 verschiedene Alterungsverfahren; die bekanntesten sind die Hackfordmethode [43], die Oxydatormethode [44], das DVL-Oxydationsverfahren [45], die Methode des Britischen Luftfahrtministeriums [46], die deutsche Schiedsmethode [47], das Noackverfahren [42], die Indianamethode [48]. Allen Verfahren liegt der Gedanke zugrunde, durch Temperaturerhöhung, Zuleitung von Luft, Erzeugung von Unterdruck oder durch Katalysatoren in kurzer Zeit eine Änderung der Öle herbeizuführen.

Da es bis jetzt nicht feststeht, ob man tatsächlich nur Luft zur Alterung benutzen soll, oder ob nicht die Verwendung von reinem Sauerstoff günstiger wäre [44], wurde im Institut der Einfluß von in der Luft enthaltenen Gasen, wie Sauerstoff, Kohlendioxyd und Stickstoff auf die zu untersuchenden Öle getrennt geprüft.

b) Aufbau der Versuchsapparate und Arbeitsweise.

Ein Rundkolben von 1000 cm<sup>3</sup> Inhalt, Bild 4, mit kurzem breitem Hals, wurde für jeden Versuch mit neuem Öl gefüllt. Mit Hilfe eines elektrischen Rührers wurde das Öl während des Versuchs in ständiger Bewegung gehalten. Ein Thermometer, das bis in das Öl hineinreichte, diente zur Temperaturmessung, während das jeweils zur Reaktion gelangende Gas durch ein in das Öl eintauchendes Glasrohr eingeleitet wurde. Die Gase wurden den gebräuchlichen Gasflaschen entnommen und ein zwischen Gasflasche und Einleitungsrohr geschalteter Rotamesser zeigte die Menge

des eingeleiteten Gases an. Der Kolben mit dem Öl ruhte auf einem Sandbad, welches mit Propan beheizt wurde. Die Temperatur des Öles, die Ölmenge und die einzuleitenden Gase konnten beliebig gewählt werden. Der Kolbenhals

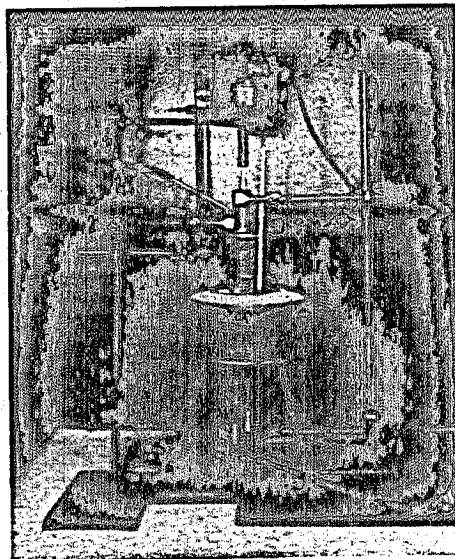


Bild 4. Gerät zur Alterung von Schmierölen unter Einleitung verschiedener Gase.

**Zahlentafel 9.** Zähigkeit bei 50° C der bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Gasen behandelten Öle.

Ölbezeichnung	Einleitungs-temperatur		
	50° C	100° C	250° C
Frischöl 2 ohne Gas	9,93	—	8,75
+ Stickstoff	9,89	—	9,05
+ Kohlendioxyd	10,03	8,60	9,01
+ Sauerstoff	10,05	8,51	12,11
Frischöl 5 ohne Gas	17,65	—	17,67
+ Stickstoff	17,62	—	17,60
+ Kohlendioxyd	17,46	17,33	17,72
+ Sauerstoff	17,79	17,40	24,68
Frischöl 6 ohne Gas	21,87	—	22,75
+ Stickstoff	22,66	—	22,59
+ Kohlendioxyd	21,25	22,81	22,50
+ Sauerstoff	22,33	21,39	27,55

**Zahlentafel 10.** Zähigkeit bei 80° C der bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Gasen behandelten Öle.

Ölbezeichnung	Einleitungs-temperatur		
	50° C	100° C	250° C
Frischöl 2 ohne Gas	3,28	—	3,00
+ Stickstoff	3,28	—	2,98
+ Kohlendioxyd	3,35	2,92	3,00
+ Sauerstoff	3,34	2,92	3,72
Frischöl 5 ohne Gas	4,89	—	4,88
+ Stickstoff	4,92	—	4,88
+ Kohlendioxyd	4,83	4,85	4,95
+ Sauerstoff	4,93	4,91	6,49
Frischöl 6 ohne Gas	5,99	—	6,09
+ Stickstoff	6,06	—	6,06
+ Kohlendioxyd	6,13	6,08	6,08
+ Sauerstoff	5,98	6,11	6,93

wurde durch einen Korkstopfen mit den nötigen Bohrungen geschlossen gehalten.

Mit der geschilderten Apparatur wurden die Öle folgender Behandlung unterzogen: 250 cm<sup>3</sup> Öl wurden jedesmal bei geschlossenem Kolben auf 50°, 100° und 250° C erhitzt und dabei ständig gerührt. Nachdem das Frischöl in dieser Weise behandelt worden war, wurden jeweils Stickstoff, Kohlen-

**Zahlentafel 11.** Asphaltgehalt in Gew.-% der bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Gasen behandelten Öle.

Ölbezeichnung	Einleitungs-temperatur		
	50° C	100° C	250° C
Frischöl 2 ohne Gas	1,36	—	2,33
+ Stickstoff	1,56	—	1,82
+ Kohlendioxyd	1,01	0,98	1,42
+ Sauerstoff	0,99	0,99	9,34
Frischöl 5 ohne Gas	1,42	—	1,42
+ Stickstoff	1,63	—	1,81
+ Kohlendioxyd	1,66	1,11	1,45
+ Sauerstoff	0,99	0,96	9,63
Frischöl 6 ohne Gas	1,31	—	1,76
+ Stickstoff	1,06	—	1,54
+ Kohlendioxyd	1,50	0,79	1,65
+ Sauerstoff	1,04	0,98	7,23

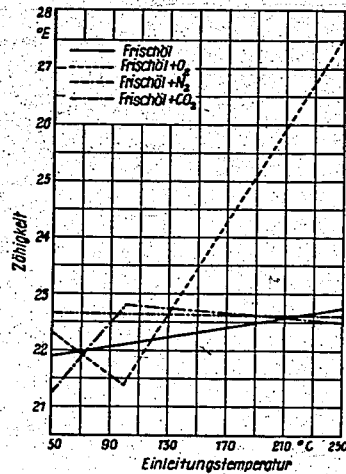


Bild 5. Änderung der Zähigkeit des Frischöles 6 bei verschiedenen Gasen und Einleitungs-temperaturen.

dioxyd und Sauerstoff eingeleitet, und zwar von jedem Gas 50 l/h während einer Zeitdauer von 3 h.

c) Einfluß von verschiedenen Gasen auf die Schmierölalterung.

Aus Zahlentafel 9 bis 12 sind die Prüfungsergebnisse an den Ölen 2, 5 und 6 zu ersehen.

Zahlentafel 9 und 10 sowie Bild 5 zeigen, daß die Zähigkeiten, die im Viskosimeter bei 50 und 80° C gemessen wurden, sich gegenüber denen des in gleicher Weise zuvor erhitzten Frischöles nur nach der Sauerstoffbehandlung bei 250° C bedeutend geändert haben. Leitet man den Sauerstoff bei 50 oder 100° C ein, so zeigen sich an den Ölen ebensowenig Änderungen, wie bei der Behandlung mit Stickstoff oder Kohlendioxyd bei denselben Temperaturen bzw. bei 250°. Erst nachdem Sauerstoff bei der Temperatur von 250° mit dem Öl in Berührung kommt, tritt eine Erhöhung der Zähigkeit um etwa 30% ein.

Man könnte einwenden, daß diese Zähigkeitsänderung schon durch hohe Temperatur allein bedingt wäre. Deshalb werden in Zahlentafel 13 die Zähigkeitswerte von nicht erhitztem Frischöl und von auf 250° erhitztem Öl gezeigt. Man sieht, daß die Erwärmung wenig Einfluß ausübt, daß also in erster Linie der Sauerstoff bei 250° die Änderung verursacht.

Aber nicht nur die Zähigkeit, auch der Asphaltgehalt erfährt eine wesentliche Zunahme, Zahlentafel 11 und Bild 6 bis 8. Zahlentafel 11 zeigt, daß der Erdölharz- und Asphaltgehalt um rd. 500% vermehrt wurde; wie sich aus Zahlentafel 11 weiter eindeutig erkennen läßt, übt auch hier von den untersuchten Gasen im wesentlichen nur der Sauerstoff einen den Asphaltgehalt vermehrenden Einfluß aus, und zwar wieder nur bei der Reaktionstemperatur von 250° C.

Es ergibt sich nun die Frage, welche Produkte sich aus Sauerstoff und Öl bei der Temperatur von 250° bilden können. Zweifellos werden es in erster Linie Oxydationsprodukte sein.

Suida hat gezeigt [49], welche chemischen Reaktionen im Öl stattfinden können, wobei sich zahlreiche neue Verbindungen unter dem Einfluß des Sauerstoffs bilden. Eine Möglichkeit zur Ermittlung von Oxydationsprodukten bietet die Verseifungszahl. Zahlentafel 12 zeigt, wie die Verseifungszahlen bei den unter dem Sauerstoffeinfluß bei 250° C stehenden Ölen ansteigen. Sie betragen bei Öl 5 das 16-fache des Wertes vom Frischöl der entsprechenden Temperatur, bei Öl 2 und 6 fast das 5- und 7-fache, woraus man

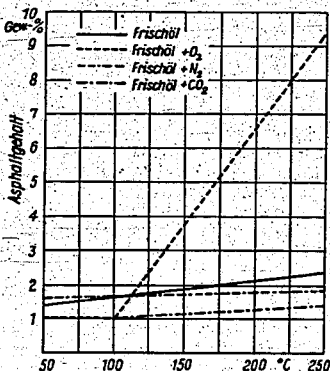


Bild 6. Asphaltgehalt in Abhängigkeit von der Temperatur und der in das Frischöl 2 eingeleiteten Gase.

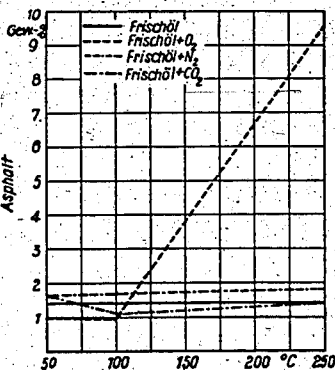


Bild 7. Asphaltgehalt in Abhängigkeit von der Temperatur und der in das Frischöl 5 eingeleiteten Gase.

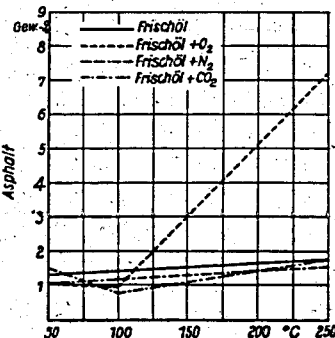


Bild 8. Asphaltgehalt in Abhängigkeit von der Temperatur und der in das Frischöl 6 eingeleiteten Gase.

erreicht, daß die Menge des etwa neugebildeten Esters recht groß ist; höchstwahrscheinlich haben sich auch zahlreiche Säuren neu gebildet, die hier ebenfalls in Erscheinung treten.

V. Katalytische Einwirkung von Metall auf die mit Sauerstoff behandelten Schmieröle.

a) Schrifttum über die Metalleinwirkung auf Schmieröle.

Die seitherigen Versuche haben gezeigt, daß nur der Sauerstoff in einem Öl weitgehende Veränderungen hervor-

Zahlentafel 12. Verseifungszahlen der bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Gasen behandelten Öle.

Ölbezeichnung	Einleitungs-temperatur		
	50° C	100° C	250° C
Frischöl 2 ohne Gas	0,08	—	0,60
+ Stickstoff	0,18	—	0,17
+ Kohlendioxyd	0,47	0,13	0,38
+ Sauerstoff	0,15	0,22	2,75
Frischöl 5 ohne Gas	0,19	—	0,26
+ Stickstoff	0,15	—	0,10
+ Kohlendioxyd	0,14	0,24	0,14
+ Sauerstoff	0,24	0,20	4,18
Frischöl 6 ohne Gas	0,13	—	0,22
+ Stickstoff	0,14	—	0,16
+ Kohlendioxyd	0,16	0,12	0,06
+ Sauerstoff	0,14	0,12	1,63

Zahlentafel 13. Einfluß der Temperatur auf die Zähigkeitsänderung von Schmierölen.

	nicht erhitzt		auf 250° C erhitzt	
	*E bei 50° C	*E bei 50° C	*E bei 50° C	*E bei 50° C
Öl 2	8,46	2,93	8,75	3,00
Öl 5	18,00	4,89	17,67	4,98
Öl 6	22,56	5,99	22,75	6,09

ruft, vorausgesetzt, daß die Reaktionstemperatur 250° C beträgt. Es tritt nun die Frage auf, ob die mit dem Öl in Berührung stehenden Metalle einen katalytischen Einfluß ausüben können.

Im Schrifttum sind nur an wenigen Stellen und auch dort nur sehr dürftige Angaben über diese Frage zu finden [50]. Die meisten Arbeiten, welche den katalytischen Einfluß von Metallen behandeln, haben nur Metalle des Motorenbaus herangezogen. Die Wirkung der reinen Metalle konnte auf diese Weise nicht erfaßt werden. Es seien hier die Arbeiten von Evers und Schmidt [51], von Bahr [52], von Downing und Holbrock [53], von Maihard [54] und von Haring-Huizen und Was [55] genannt.

b) Anordnung der Versuche.

Die Metalle Kupfer, Zink und Aluminium wurden zur Prüfung herangezogen, und zwar zunächst in Verbindung mit Öl 5.

Man leitete in Öl 5, genau wie früher, 50 l/h Sauerstoff bei der als günstig befundenen Reaktionstemperatur von 250° C ein. Die Metalle Kupfer, Zink und Aluminium wurden in kleine gleichmäßige Späne geschnitten. Von diesen kamen für jeden Versuch 1 g zur Anwendung. Jeder Versuch dauerte 3 h. Aus Zahlentafel 14 sind die Ergebnisse ersichtlich. Man kann ein Ansteigen der Zähigkeiten bei 50 und 100° C verfolgen, ebenso des Asphaltgehaltes und der Verseifungszahlen. Das Ansteigen nimmt vom Kupfer zum Zink und weiter zum Aluminium zu, welches die höchsten Werte zeigt.

Zahlentafel 14. Katalytische Einwirkung von Metallen auf Öl 5, unter Zuführung von 50 l/h Sauerstoff bei einer Versuchsdauer von 3 h.

	*E bei 50° C	*E bei 100° C	Polhöhe	Asphaltgehalt Gew.-%	Verseifungszahl
Öl 5					
+ Kupfer	23,24	3,13	2,12	16,73	3,87
+ Zink	23,65	3,63	2,06	19,33	6,81
+ Aluminium	43,68	4,75	2,02	25,70	8,33



Zahlentafel 15. Katalytische Einwirkung von Metallen auf Öl 5, unter Zuführung von 10 l/h Sauerstoff bei einer Versuchsdauer von 4 h.

	*E bei 50° C	*E bei 100° C	Polhöhe	Asphalt- gehalt Gew.-%	Versel- fungs- zahl
Öl 5					
+ Kupfer	27,80	3,08	2,69	28,47	5,23
+ Zink	44,70	4,41	2,40	30,42	6,44
+ Aluminium	59,97	6,12	2,01	35,30	13,94

Bedauerlicherweise ergab sich bei diesen Versuchen, die genau wie die mit der Gaseinleitung bei geschlossenem Kolben durchgeführt wurden, eine Schwierigkeit insofern, als die Öldämpfe sich verschiedentlich selbst entzündeten. Aus diesem Grunde wurde die Sauerstoffmenge, die seinerzeit absichtlich so hoch gewählt war, auf 10 l/h herabgesetzt. Allerdings wurde die Gesamtversuchsdauer von 3 auf 4 h ausgedehnt. In Zahlentafel 15 sind wiederum an Öl 5 die Versuchsergebnisse niedergelegt. Man sieht wieder ein Ansteigen der Werte vom Kupfer über das Zink zum Aluminium.

Leider hat auch die Verminderung der Sauerstoffmenge die Selbstzündungen nicht verhüten können. Da die zuzuführende Sauerstoffmenge nicht noch weiter verringert werden konnte — denn es wurde Wert auf vergleichbare Versuchsergebnisse gelegt — blieb nichts anderes übrig, als den geschlossenen Kolben aufzugeben und bei geöffnetem Kolben zu arbeiten.

Folgende Versuchsbedingungen wurden endgültig angenommen:

500 cm<sup>3</sup> Öl werden in einem Kolben von 1000 cm<sup>3</sup> Inhalt erhitzt. In diese 500 cm<sup>3</sup> werden 10 l/h Sauerstoff eingeleitet, und zwar von dem Zeitpunkt ab, in dem das Öl eine Temperatur von 250° C erreicht hat. Gleichzeitig werden in das Öl 2 g Metall als Katalysator hineingegeben. Durch einen Rührer wird für ständige Bewegung im Öl gesorgt. Jeder Versuch dauert, wie bereits angegeben, 4 h. Heizung und Gasmessung bleiben wie unter IVb beschrieben.

Zahlentafel 16. Katalytische Einwirkung von Metallen auf verschiedene Öle bei Zuführung von 10 l/h und einer Versuchsdauer von 3 h.

Ober- bereich- nung	Wichte bei 20° C	Öl-Anteil Gew.-%	Asphalt Gew.-%	Zähigkeit		Pol- höhe	Ver- lokungs- rückstand nach Conradson	Versel- fungs- zahl mg KOH/g
				*E bei 50° C	*E bei 100° C			
Öl 1 + O <sub>2</sub>	0,9282	80,06	17,02	24,93	2,92	2,71	1,75	3,81
+ Cu	0,9312	73,28	23,43	29,19	3,27	2,60	2,64	4,31
+ Zn	0,9312	73,78	22,93	27,21	2,86	3,16	2,39	7,41
+ Al	0,9333	75,13	22,00	29,66	4,05	1,81	2,81	8,77
Öl 2 + O <sub>2</sub>	0,8819	78,33	19,71	15,24	2,52	2,06	1,25	3,63
+ Cu	0,8766	73,00	26,48	13,47	2,46	1,91	1,32	4,55
+ Zn	0,8820	70,65	29,14	15,86	2,51	2,45	1,54	6,74
+ Al	0,8789	81,34	16,74	14,64	2,48	2,15	1,35	3,46
Öl 3 + O <sub>2</sub>	0,9100	82,18	15,83	16,96	2,56	2,27	1,78	4,43
+ Cu	0,9144	82,39	15,38	19,46	3,02	1,90	2,47	3,94
+ Zn	0,9146	72,91	23,53	19,86	2,93	2,05	2,50	4,40
+ Al	0,9110	70,19	26,69	22,04	3,17	2,15	3,08	5,00
Öl 4 + O <sub>2</sub>	0,8982	75,08	22,63	22,40	3,35	1,82	2,62	3,01
+ Cu	0,9115	74,35	22,23	32,77	4,73	1,62	4,59	8,89
+ Zn	0,9146	66,39	30,27	48,70	5,58	1,86	5,07	9,57
+ Al	0,9008	83,21	15,10	27,74	8,71	1,88	2,56	3,10
Öl 5 + O <sub>2</sub>	0,9626	79,37	18,98	24,70	3,30	2,03	1,29	2,37
+ Cu	0,9053	83,64	15,04	21,14	3,47	1,61	1,69	5,04
+ Zn	0,8999	64,05	34,25	20,97	3,13	1,87	3,25	6,18
+ Al	0,9072	83,41	15,78	26,87	3,61	1,94	1,79	3,53
Öl 6 + O <sub>2</sub>	0,8920	73,87	24,75	30,85	3,92	1,96	1,14	0,93
+ Cu	0,8945	78,80	19,66	30,43	3,89	1,95	1,21	4,29
+ Zn	0,8991	65,02	31,99	35,57	4,35	1,93	1,66	5,15
+ Al	0,9035	60,00	36,81	41,38	4,64	2,15	2,07	6,82

c) Ergebnisse der Versuche über den katalytischen Metalleinfluß.

Zahlentafel 16 zeigt die Ergebnisse der physikalisch-chemischen Untersuchung der in obiger Weise behandelten Öle. Zum Vergleich wurde auch das Frischöl nochmals den abgeänderten Versuchsbedingungen unterworfen, d. h. es wurde mit Sauerstoff ohne Metalleinfluß behandelt.

Wie schon in den Vorversuchen zu bemerken war, steigt bei allen Ölen die Zähigkeit in der Reihenfolge Kupfer, Zink, Aluminium an. Eine Ausnahme macht Öl 2, das synthetischen Ursprungs ist, sowie Öl 4. Bei Öl 2 und 4 liegt die Zähigkeit bei dem Zinkeinfluß am höchsten; Auffallend ist bei Öl 2, daß die katalytische Wirkung der Metalle die Zähigkeit verglichen mit der des Frischöles, nicht verändert. Bei den anderen Ölen ist die Zähigkeit stets größer als die des Frischöles (Zahlentafel 6). Auch die Conradson-Rückstandswerte und Versetzungszahlen steigen bei allen Ölen mit Ausnahme von 2, 4 und 5 in der gleichen Reihenfolge wie bei den Zähigkeitswerten an. Das Aluminium scheint bei den Ölen 2, 4 und 5 keinerlei nennenswerten Einfluß auszuüben, denn die Werte gleichen denen der mit Sauerstoff behandelten Frischöle ohne metallischen Zusatz. Weiterhin sind die Ergebnisse der Asphaltbestimmung bemerkenswert. Hier bleibt bei den Ölen 2 und 4 der Asphaltgehalt hinter dem des Frischöles zurück, sobald Aluminium auf das Öl einwirkt. Kupfer und Zink wirken bei allen Ölen asphaltvermehrend.

Zusammenfassend kann von der katalytischen Wirkung von Metallen gesagt werden, daß Metalle bei der Alterung von Ölen den Asphaltgehalt, die Zähigkeit und den Rückstand vermehren. Je nach der Beschaffenheit des Öles kann Aluminium eine Ausnahme machen.

Ein weiterer Gesichtspunkt soll nicht unerwähnt bleiben. Bei den Versuchen ließ sich die zuzusetzende Metallmenge nicht anders als gewichtsmäßig wählen. Nun haben aber 2 g Aluminiumspäne bekanntlich eine wesentlich größere Oberfläche als 2 g Kupfer- oder Zinkspäne. Andererseits dürfte die Oberfläche bei den Metallen hinsichtlich ihrer katalytischen Wirkung ausschlaggebend sein. Man müßte also, um richtige Vergleichswerte zu bekommen, die Metall-

mengen so wählen, daß stets die gleiche Oberfläche zur Reaktion zur Verfügung steht; dies könnte man erreichen, wenn man z. B. Metalltafeln genau gleicher Größe und Beschaffenheit verwenden würde. Die Schwierigkeit bei dieser Versuchsanordnung liegt darin, das Öl in allen seinen Teilen mit dem Metall in Berührung zu bringen. Bei Spänen ist dies kein Problem. Trotzdem wäre es auf Grund der erzielten Ergebnisse zu empfehlen, spätere Versuche mit kleinen Metallplättchen oder metallischen Würfeln gleicher Beschaffenheit anzustellen. Derartige Versuche sind vorgesehen.

#### VI. Zusammenfassung.

Mit Hilfe einer für diesen Zweck aufgebauten Versuchseinrichtung wurden Siedeanalysen und fraktionierte Destillationen an sechs Schmierölen verschiedener Herkunft durchgeführt. Hierbei wurden die Öle in vier Fraktionen zerlegt.

Die erhaltenen Siedekurven zeigen einen stetigen Verlauf. Die Zähigkeitsuntersuchungen fraktionierter Öle deuten darauf hin, daß in der 3. und 4. Fraktion die größten Moleküle auftreten. Die Pöhlhöhen nehmen in der Reihenfolge der Fraktionen ab. Bei der Alterung der Ölfractionen ergab sich, daß der Verdampfungsverlust jeweils bei der 1. und 4. Fraktion am größten ist. Eine Änderung der Zähigkeitswerte war bei den gealterten Fraktionen nicht zu bemerken. Der Asphaltgehalt stieg bei der 3. und 4. Fraktion nach der Alterung an.

Die Einleitung von in der Luft enthaltenen Gasen in Schmieröl ergab, daß Sauerstoff bei einer Öltemperatur von 250° einen wesentlichen Einfluß ausübt. Kohlendioxyd und Stickstoff bleiben unwirksam. Zugesezte Metalle (Kupfer, Zink, Aluminium) vermehren im allgemeinen den Asphaltgehalt, die Zähigkeit und den Rückstand von Ölen, die bei 250° unter Sauerstoffeinwirkung stehen in unterschiedlichem Maße. Bei zwei Ölen wurde der Asphaltgehalt durch die Einwirkung von Aluminium vermindert.

#### VII. Schrifttum.

- [1] H. Bütetisch, Schriften der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung (1939), Heft 9.
- [2] E. H. Kadmer, Öl u. Kohle (1938), S. 1.
- [3] F. D. Rossini, Refiner. natur. Gasoline. Manufacturer Bd. 15 (1936), S. 499.
- [4] H. Zorn, Angew. Chem. Bd. 50 (1937), S. 791.
- [5] J. H. Vlughter, H. J. Waterman u. H. A. van Westen, Instn. Petrol. Technologists Bd. 21 (1935), S. 661.
- [6] H. Koch, Brennst.-Chem. Bd. 19 (1938), S. 340.
- [7] H. Kadmer, Öl u. Kohle Bd. 14 (1938), S. 1 u. Bd. 14 (1938), S. 32.
- [8] G. R. Schultze, ATZ Bd. 44 (1941), S. 18.
- [9] G. H. B. Davis u. E. N. Mc Allister, Ind. Engng. Chem. Bd. 22 (1930), S. 1325.
- [10] E. Robmann, Angew. Chem. Bd. 50 (1937), S. 187.
- [11] C. F. Mabery, Ind. Engng. Chem. Bd. 18 (1926), S. 814 u. Bd. 19 (1927), S. 526.
- [12] E. Holzmann u. St. v. Pilat, Brennst. Chem. Bd. 12 (1931), S. 41.
- [13] B. J. Mair, Ch. B. Willingham u. A. J. Streiff, Ind. Engng. Chem. Bd. 30 (1938), S. 1256 u. Bd. 28 (1936), S. 1447.
- [14] A. E. Dunstan u. F. B. Thole, J. Instn. Petrol. Technologists, Bd. 4 (1917), S. 204.
- [15] A. Spilker, Ber. dtsh. chem. Ges. Bd. 24 (1891), S. 2785; Angew. Chem. Bd. 39 (1926), S. 997; Angew. Chem. Bd. 28 (1935), S. 368; Brennst.-Chem. Bd. 7 (1926), S. 261.
- [16] L. A. Mikeska, Ind. Engng. Chem. Bd. 28 (1936), S. 970.
- [17] W. L. Nelson, Oil Gas J. Bd. 35, Nr. 28 (1937), S. 46; Bd. 35, Nr. 34 (1937), S. 52; Bd. 35, Nr. 38 (1937), S. 52; Bd. 35, Nr. 44 (1937), S. 46.

- [18] S. Landa, Collert Trav. chim. Tchecoslov. Bd. 2 (1930), S. 520; Bd. 3 (1931), S. 376; Bd. 5 (1935), S. 204.
- [19] Dover u. Helmers, Ind. Engng. Chem. Bd. 27 (1935), S. 455.
- [20] G. Hugel, Chim. et Ind. Bd. 26 (1932), S. 1282.
- [20a] M. M. Lerer, Ann. Office nat. Combustibles liquides, Bd. 8 (1933), S. 681.
- [21] F. Fischer u. H. Koch, Brennst.-Chem. Bd. 14 (1933), S. 463 u. Bd. 18 (1937), S. 121; Bd. 19 (1938), S. 337.
- [22] Ward, J. Chem. Physics Bd. 2 (1934), S. 153.
- [23] W. J. Hessels, D. W. van Krevelen u. H. J. Waterman, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas Bd. 59 (1940), S. 697.
- [23a] H. W. Klever, (1945) s. B. Neumann, Lehrbuch der chemischen Technologie u. Metallurgie, Berlin 1939, S. 951.
- [24] M. Freund u. St. Tamm, Petroleum Bd. 29 (1933), Nr. 40 u. Nr. 41, Bd. 31 (1935), Nr. 19.
- [25] A. L. Davis u. Ch. V. Hornberg, Nat. Petr. Bd. 25 (1933), S. 65.
- [26] B. Guthrie u. R. Higgins, Nat. Petr. News. Bd. 24 (1932), S. 27.
- [27] H. G. Vesper, Ind. Engng. Chem. Bd. 18 (1926), S. 64.
- [28] E. C. Lane u. A. L. Garton, U. S. Dep. Interior Bur. Mines. Rep. Invest. (1935), S. 2379.
- [29] M. Richter, Luftf.-Forsch. Bd. 16 (1939), S. 212.
- [30] S. T. Schickanz, J. Res. nat. Bur. Standards Bd. 14 (1935), S. 685.
- [31] K. M. Watson u. Ch. Wirth, Ind. Engng. Chem. Bd. 27, Analyt. Edit. Bd. 7 (1935), S. 72.
- [32] A. G. Peterkin u. S. W. Ferris, Ind. Engng. Chem. Bd. 17 (1925), S. 1248.
- [33] P. M. Robinson, Oil Gas J. Bd. 32, Nr. 45 (1934), S. 75 u. 114.
- [34] O. C. Blade, Oil Gas J. Bd. 33, Nr. 45 (1935), S. 25.
- [35] M. J. Gavin, Petr. Times Bd. 24 (1930), S. 25.
- [36] Louis u. Mitarbeiter, Ann. Office nat. Combustibles liquides Bd. 6 (1931), S. 59 u. Bd. 9 (1934), S. 703.
- [37] P. Woog u. A.-Chmelevsky, Congr. Graissage C. R. (1931), S. 139.
- [38] P. Jeselin, Chim et Ind. Bd. 21 (1929), Nr. 2, S. 205; Ann. Office nat. Combustibles liquides Bd. 4 (1929), S. 275.
- [39] J. Tilman, Chim. et Ind. Bd. 30 (1933), S. 518.
- [40] F. Spausta, Brennst.-Chem. Bd. 18 (1937), S. 153.
- [41] C. Walther, Öl u. Kohle Bd. 12 (1936), S. 553.
- [41a] Mayer-Burgström, Dtsch. Luftf.-Forsch. F. B. 881 (1937).
- [42] K. Noack, Angew. Chem. Beiheft 28 (1937), S. 4.
- [43] D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, Berlin 1933, S. 333.
- [44] F. Evers u. R. Schmidt, Brennst.-Chem. Bd. 11, S. 214; F. Evers, Kraftstoff Bd. 15 (1939), S. 12 u. 43 (1930).
- [45] M. Richter, Dtsch. Luftf.-Forsch. F. B. 1279 (1940).
- [46] F. H. Garner, C. J. Kelly u. J. L. Taylor, World Petroleum Congress London 1933, Proc. II (1934), S. 448.
- [47] D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, Berlin 1933, S. 268.
- [48] D. B. Barnard, E. R. Barnard, T. H. Rogers, B. H. Shoemaker u. R. F. Wilkie, SAE-Journ. Bd. 34 (1934), S. 167 u. 181.
- [49] Suida, Öl u. Kohle Bd. 13 (1937), S. 201.
- [50] H. L. Matthijsen, Öl u. Kohle Bd. 36 (1940), S. 308.
- [51] Evers u. Schmidt, Erdöl u. Teer Bd. 9 (1933), S. 11; Evers, Kraftstoff Bd. 15 (1939), S. 12.
- [52] Bahr, Angew. Chem. Bd. 51 (1938), S. 69.
- [53] F. B. Downing, G. E. Holbrock u. J. H. Fulla, Oil and Gas-J. Bd. 38 (1939), S. 70.
- [54] A. Maihard, Öl Organ Bd. 72 (1939), S. 283.
- [55] P. J. Haring-Huizen u. D. H. Was, Oil News Bd. 41, Nr. 1273 (1937), S. 291.