

Nur zum Dienstgebrauch im Ge-
schäftsbereich des Empfängers

63

07515

Deutsche Kraftfahrtforschung

im Auftrage des

Reichs- und Preußischen Verkehrsministeriums

TECHNISCHER FORSCHUNGSBERICHT

Zwischenbericht Nr. 18

Ein Beitrag zur Konstitutionsaufklärung von Mineralschmierölen

Bearbeiter: Dr.-Ing. habil. E. H. Kadmer

Verfaßt beim

Institut für chemische Technologie und Versuchslaboratorium für Mineralöle
an der Technischen Hochschule München

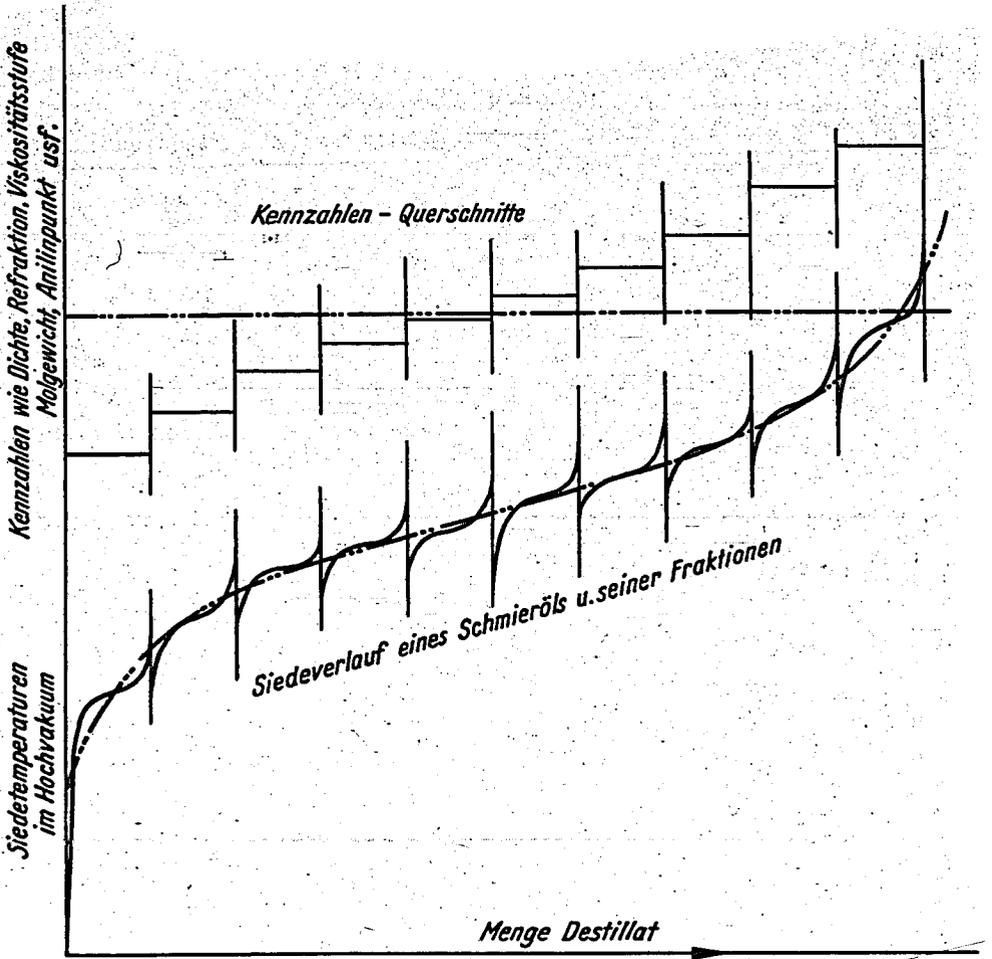
Prof. Dr.-Ing. A. W. Schmidt

Zur Beachtung!

Dieser Bericht ist bestimmt für die Arbeiten im Dienstgebrauch des Empfängers. Der Bericht darf innerhalb des Dienstgebrauchs nur an Persönlichkeiten ausgehändigt werden, die aus dem Inhalt Anregungen für ihre Arbeiten zu schöpfen vermögen. Verwendung zu Veröffentlichungen (ganz oder teilweise) sowie Weiterleitung an Persönlichkeiten außerhalb des Dienstgebrauchs des Empfängers ist ausgeschlossen. Der Bericht ist unter Verschluss zu halten.

Ein Beitrag zur Konstitutions-Aufklärung von Mineralschmierölen

Die heute in Gebrauch stehenden Schmierölraffinate der Erdölverarbeitung bestehen, wenn man von geringen Mengen Schwefel und Sauerstoff absieht, aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen. Die Schwierigkeit, dieses Gemisch zu entwirren, besteht nicht nur darin, daß die Mineralschmieröle aus Ring- und Kettenkohlenwasserstoffen zusammengesetzt werden, aus gesättigten und ungesättigten Verbindungen, sondern insbesondere auch in dem Umstande, daß in jeder Schmierölfraction, in jeder Zähflüssigkeitsstufe, ja in jedem engsten Siedeabschnitt Moleküle von durchaus verschiedener Größe enthalten sind. Diese Feststellung wird am besten veranschaulicht durch das Bild der Hochvakuum-Destillation eines Schmieröles und seine Zerlegung in eine größere Anzahl enger Siedeabschnitte; unterwirft man die erhaltenen Fraktionen neuerlich der Destillation unter Luftleere, so nimmt der Siedeverlauf gänzlich anderen Weg als der zugehörige Ausschnitt. In der beigegebenen Skizze Abb. 1 ist diese Wahrnehmung entsprechend augenfällig gemacht; sie soll zum Ausdruck bringen, daß die Fraktionierung eines Schmieröles durchaus kein sonderlich brauchbares Mittel ist, dasselbe mit dem Zwecke der Isolierung einzelner Kohlenwasserstoffe aufzuarbeiten. Es muß in diesem Zusammenhange auch daran erinnert werden, daß es so gut wie unmöglich ist, ansonst aber reiner Zufall wäre, bei Wiederholung einer fraktionierten Destillation bei Einhaltung der gleichen Mengenabschnitte (etwa von 10 zu 10 %) die gleichen Siedegrenzen zu finden. Wenn man jüngst in Amerika in einer Versuchsanlage ein Schmierölraffinat in nicht weniger als 100 Fraktionen (Siedeabschnitte von 3 zu 3^o) zerlegt hat, so wird jedermann überzeugt sein, daß es unmöglich ist, bei Wiederholung dieser Sisyphusarbeit das gleiche Destillationsbild mit den gleichen, d.h. völlig übereinstimmenden Eigenschaften der Siedeabschnitte herzustellen. Die Gründe, die dafür sprechen, sind zahlreich; allein, sie brauchen hier nicht erörtert zu werden, denn einstweilen genügt die Erkenntnis, daß es müßig ist, Schmieröle durch überzüchtete Hochvakuumdestillation etwa bis zu seinen Bausteinen, den einzelnen Kohlenwasserstoffen, aufbereiten zu wollen und dieses Bemühen mißlingt auch dann noch, wenn man in den einzelnen engsten Siedeabschnitten mit Hilfe "auswählender" Lösungsmittel weiterhin zu trennen versucht.



11313

07518

In der vorliegenden Arbeit ist deshalb auch gar nicht annähernd versucht worden, auf dem Wege der fortgesetzten Trennung durch Destillation und Lösungsmittel-Raffination zu chemisch wohlbestimmbaren Kohlenwasserstoffkörpern zu gelangen; hingegen ist versucht worden, unter Zuhilfenahme dieser und anderer Mittel die allgemeine Kenntnis über Wesen und Natur der Mineralschmieröle zu vertiefen. Dem Berichtersteller erschien es in erster Linie durchaus notwendig, die heute schon recht zahlreichen physikalischen und chemischen Kennzahlen der Mineralöle in ihrer Stellung zueinander abzustimmen, um auf diese Weise die Beurteilungsmöglichkeit für Mineralschmieröle zu verbessern. Vom handelsüblichen Begriff der "Güte" oder "Qualität" eines Schmieröles soll in diesem Berichte überhaupt nicht die Rede sein; wenn da und dort ein Werturteil aufscheint, so geschieht es, um die chemische Zusammensetzung zu kennzeichnen, und der Maßstab hier wächst verständlicherweise mit der chemischen Indifferenz beobachteter Kohlenwasserstoffgemische. Ausdrücklich wird aber darauf hingewiesen, daß der Gesichtswinkel, unter dem hier einzelne Öle oder Ölbestandteile betrachtet und gestuft werden, nicht ohne weiteres zur Gütebewertung oder besser gesagt zur Schmierölauswahl für die Praxis brauchbar ist. Wenn das Schlagwort vom "reinen Schmierstoff" in letzter Zeit die Köpfe verwirrt hat, so ist dazu wohl zu sagen, daß die Praxis diesen reinen "Schmierstoff" - wohl nichts anderes als ein besonders "alterungsfestes" Gemisch von Kohlenwasserstoffen, gar nicht immer gebrauchen kann, denn diese "Alterungsbeständigkeit" ist gleichbedeutend mit chemischer Indifferenz, und Öle, die auf mancherlei Weise zu dieser Indifferenz oder Stabilität hochgezüchtet werden können, zeigen sich dann auch bis zu gewissem Grade indifferent gegenüber den Metallflächen, die sie schmieren und kühlen sollen. In hochbeanspruchten Getrieben und beim Schneiden von Metallen wären gerade diese Öle mangels Grenzflächen-Orientierung (= Schmierfähigkeit) ungeeignet.

Wir haben Grund zu der Annahme, daß die Moleküle der Mineralschmieröle aus ring- und kettenförmigen Gebilden aufgebaut werden, so zwar, daß C-Ringe und O-Ketten die mannigfaltigsten Bindungen eingegangen sind. Es finden sich aller Voraussicht nach Ringkörper mit kurzen Seitenketten neben Molekülgebilden mit langer Kette, die an einem oder an beiden Enden O-Ringe trägt; die ersteren bedingen den "aromatischen" oder "asphaltbasischen" Charakter der Schmieröle, und es sind dies jene Kohlenwasserstoffmoleküle, die verhältnismäßig leicht in irgend einem der bekannten Selektiv-Lösungsmittel in Lösung gehen, - die letzteren hingegen bedingen die "Paraffinigkeit" (paraffinicity) der Schmieröle und sie sind die Träger eines günstigen Viskositäts-Temperaturverhaltens der Öle, sie sind unlöslich in den verschiedenen Lösungsmitteln und beständig gegen Oxydation und "Alterung". Was man hingegen unter "Naphtenen" in Schmierölen zu verstehen hat, weiß man einstweilen nicht näher anzugeben; es mag sein, daß es sich um hydrierte Fünf- und Sechsringe, um hydrierte Naphtalin-,

Anthracen- und Phenanthren-Ringe handelt, aber es ist auch recht wahrscheinlich, daß es sich ganz einfach um höhermolekulare Gebilde handelt, die zwischen den niedermolekularen "Aromaten" und den hochmolekularen "Paraffinen" eine gewisse Mittelstellung einnehmen und von solcher Art sind, daß sie in verschiedenen Lösungsmitteln nicht mehr ohne weiteres in Lösung behalten werden. Recht sicher ist heute schon, daß selbst das feste "Paraffin", das aus Erdöl und Braunkohlöl abgeschieden wird, keineswegs Paraffin im chemischen Sinne des Wortes ist, also ein einfacher Kettenkohlenwasserstoff mit bestimmter, höherer Anzahl von C-Atomen. Die Arbeiten von Mikeska ¹⁾ und Nelson ²⁾ sowie Rossini ³⁾ lassen bei einzelnen der beschriebenen künstlichen Kohlenwasserstoffe zweifelsfrei erkennen, daß auch feste Kohlenwasserstoffverbindungen mit Schmelzpunkten von 40 bis 70 °C noch den Benzol-Ring im Molekül enthalten und alle Anzeichen deuten darauf hin, daß wir in den verschiedenen Handelsparaffinen ähnlich zusammengesetzte Kohlenwasserstoffverbindungen vorliegen haben. Es ist dann auch ganz sicher, daß die Art der Kohlenstoffkette, daß die hier möglichen Isomerien und der Sättigungsgrad entscheidenden Einfluß vor allem auf die physikalischen Kennzahlen der betreffenden Öle nehmen. Die Bezeichnung von Mineralschmierölen einerseits als "aromatisch", "naphtenös", "asphaltbasisch", andererseits als "paraffinbasisch", mag nicht sehr glücklich sein, läßt aber doch das Bemühen erkennen, zwischen den Mineralschmierölen des Handels irgendwie in der chemischen Natur in unscharfen Grenzen eine Unterscheidung zu treffen. Es soll deshalb hier versucht werden, über diese Typen, deren Bezeichnung nun einmal gegeben ist, eine etwas klarere Vorstellung zu vermitteln.

Als "aromatische" oder "asphaltbasische" Schmieröle werden wir uns solche Kohlenwasserstoffgemische vorzustellen haben, in denen die niedermolekularen, kurzkettig substituierten Ringkohlenwasserstoffe vorherrschen. Schmieröle dieser Art sind durch hohe Dichte ($d_{20} 0,920$ bis $0,950$), durch verhältnismäßig geringen Wasserstoffgehalt (12 bis 12,5 % H₂), durch hohe Refraktion $n_D/20 1,51$ bis $1,53$, durch niederen Anilinpunkt (60 bis 85 °C) und insbesondere durch ein ungünstiges Zähigkeits-Temperaturverhalten (Visk.pohöhe über 3, Visk.steilheit über 4, Viskositätsindex +40 bis -80) gekennzeichnet. Sie sind es auch, die bei künstlichen Alterungsmethoden, bei vielstündigem Erhitzen unter Durchleiten von bemessenen Mengen Luft oder gar Sauerstoff rascher und fortschreitender Veränderung unterliegen, die dabei "verharzen" und "verteeren" und beträchtliche Mengen "Asphalt" und "Ölkohle" aus sich selbst heraus ausbilden. Es sind ferner jene Öle, die bei Behandlung mit auswählenden Lösungsmitteln weitgehend, mitunter gänzlich, in Lösung gehen und auch dadurch ihren "aromatischen" Charakter zu erkennen geben. Durch ihre "Alterungsneigung" und den steilen Zähigkeitsabfall mit Temperatursteigerung (strengflüssige, startschwierige Öle in der Kälte, dünnflüssige Öle in der Hitze) werden sie allgemein minder bewertet und im Verkauf billig angeboten. Selbstverständlich gibt es Verwendungsgebiete, wo sie in ihrer Güte durchaus genügen, wie denn vorstehende Kennzeichnung keinesfalls zu der heute so beliebten Überspitzung der Güteforderungen bei Schmierölen beitragen soll.

1) Mikeska (Standard Oil Dev.Co., Elizabeth N.J.), Ind.Eng. Chem. 1936, 970 - 84

2) Nelson, Oil Gas. J. 1937, 46

3) Rossini, Refiner 1937/VI

Bei den "naphtenbasischen" Ölen werden neben niedermolekularen, aromatenreichen Kohlenwasserstoffen der Hauptsache nach C-Ringe mit längeren Seitenketten anzutreffen sein, und es ist weiter möglich, daß die physikalischen Merkmale dieser Gruppe von Ölen auch dadurch günstiger liegen, daß die C-Ringe teilweise wasserstoffreicher sind als in den normalen Aromaten. Schmieröle dieser Art zeigen in den bekannten Kennzahlen Mittelmäßigkeit der Werte, Dichte also etwa 0,900 bis 0,930, Wasserstoffgehalt 12,5 bis 13 %, Refraktion 1,49 bis 1,52, Anilinpunkt 80 bis 100 °C und mittlerer Viskositäts-Temperatur-Abfall (Vis. polhöhe 2,2 bis 3, Visk.steilheit 3,5 bis 4 bzw. Viskositätsindex +80 bis +30). Schmieröle dieser Gruppe zeigen bei künstlicher Alterung eine gewisse Stabilität, und auswählende Lösungsmittel nehmen bei gelinder Behandlung vorweg die aromatenreichen Anteile, die niedermolekularen Verbindungen heraus, so daß zwangsläufig der Charakter des Lösungsmittel-Raffinates im Sinne der "Paraffinigkeit" verbessert wird. Lösungsmittel mit hoher "Selektivität" und starkem Wirkungsvermögen wie z.B. Nitrobenzol nehmen bei mehrfacher Extraktion aus "naphtenischen" Ölen die Hälfte und mehr in Lösung und es verbleibt dann bei geringer Ausbeute ein Öl, welches in den Kennzahlen schon grundlegend verändert ist und "paraffinischen" Charakter angenommen hat. Die Lösungsmittelraffination beinhaltet ja keinerlei chemischen Angriff auf die Schmierölmoleküle an sich; sie bewirkt lediglich eine Trennung in offensichtlich niedermolekulare, aromatenreiche Kohlenwasserstoffe, die in Lösung gehen und nach Verdampfen des Lösungsmittels für sich gewonnen werden können, und in solche, bei denen im Molekül die paraffinischen Ketten vorherrschen, die darum nicht in Lösung gehen, und vom Lösungsmittelauszug abgeschichtet werden können. Je nach Wahl des Lösungsmittels und der Versuchs- bzw. Arbeitsbedingungen (Temperatur, Zahl und Intensität der Extraktionen) werden sich verschiedene Mengenverhältnisse Auszug zu Raffinat, damit aber auch verschiedene Eigenschaften dieser getrennten Teile einstellen, und es soll hier schon dargetan werden, daß von der Lösungsmittelraffination bei Mineralschmierölen niemals eine scharfe und eindeutige Scheidung chemischer Individuen erwartet werden soll. Die Lösungsmittelraffination läßt sich vielmehr bildlich mit dem Kämmen und der Saugfilterung von Wollen vergleichen, wo kurzfasriges Material und Staub und Abfall von langfaserigem Material getrennt werden soll. Die "kurzfaserigen" Moleküle sind aromatenreich, die "langfaserigen" Moleküle paraffinreich; es läßt sich bei Lösungsmittelraffination, wie bei sonstigen Trennungsvorfahren, nicht verhüten, daß kurzfasriges Material zwischen den langen Fasern verbleibt.

Die "paraffinbasischen" Öle sind nun aromatenarm, aber keinesfalls, wie man früher glaubte, völlig frei von zyklischen Anteilen; es wird in ihnen nur die paraffinische Kette bzw. die paraffinischen Ketten im Molekül überwiegen. Hochmolekulare, unverständlichen vorzubeugen, zur Erläuterung, daß bei Lösungsmittelraffination in sich fest gefügte Moleküle unverändert bleiben; es wird also auf diese und andere Weise selbstverständlich nicht möglich sein, den Benzol- oder Naphtalinring aus dem Molekül herauszunehmen, in welchem dieser an mehr oder minder lange paraffinische Seitenketten gebunden ist. Die unter den Fußnoten 1 bis 3 erwähnten Arbeiten lassen erkennen, daß hochmolekulare Verbindungen dieser Art bei Isomer-Verzweigung der Ketten flüchtig sind, während die unverzweigten Seitenketten verursachen, daß die betreffenden Körper bei Zimmertemperatur und darüber von wachs-

ähnlicher Beschaffenheit sind und "Paraffin" im Handelsbegriff bilden. Die im Handel geschätzten Öle dieser Art, die in den pennsylvanischen Schmierölsorten ihre natürlichen Vertreter haben, heute aber auch durch Lösungsmittelraffination von Ölen aus zweitrangigen Vorkommen hergestellt werden können, dürften also in ihrer molekularen Struktur Kombinationen von Isoparaffinen mit einem, höchstens zwei C-Ringen bilden; daneben bilden in diesen Ölen niedermolekulare, aromatenreiche Kohlenwasserstoffe die Minderheit, wenn sie auch in keinem Falle völlig fehlen. Paraffinische Öle sind gekennzeichnet durch relativ geringe Dichte (d_{20} 0,860 bis 0,900), verhältnismäßig hohen Wasserstoffgehalt (13 bis 14 % H_2), niedere Refraktion ($n_D/20$ 1,4780 bis 1,4950), durch hohen Anilinpunkt (100 bis 130 °C) und insbesondere durch denkbar bestes Viskositäts-Temperaturverhalten (Visk.pohlhöhe 1,6 bis 2, Visk.steilheit 3,2 bis 3,5, Viskositätsindex 90 bis 120). Besonders beachtlich ist auch die hohe Alterungsbeständigkeit und die Unlöslichkeit in Raffinations-Lösungsmitteln.

Die festen Paraffine scheinen der letzt beschriebenen Gruppe in der chemischen Zusammensetzung am nächsten zu stehen; der Unterschied scheint, wie schon bemerkt, tatsächlich nur im Bau der Seitenketten zu liegen, die bei den flüssigen Schmierölkohlenwasserstoffen verzweigt, bei den festen Paraffinen unverzweigt sind. Verflüssigt man die Paraffine aus Erdöl und Braunkohlenteer und misst die Zähigkeit zwischen 55 und 80 °C, so bemerkt man besonders flachen Viskositäts-Temperaturverlauf (Visk.pohlhöhe 0,7 bis 1,0, Visk.steilheit 3 bis 3,4). In Maschinenschmierölen ist festes Paraffin aber verständlicherweise unerwünscht, weil es durch Ausflocken und Ausstocken der Förderfähigkeit des Öles ganz oder teilweise behindert.

Die vier, hier in Kürze beschriebenen Gruppen sind, das kann nicht oft genug betont und wiederholt werden, keineswegs durch scharfe Grenzen voneinander getrennt; sie gehen vielmehr vollkommen ineinander über und "verschwimmen" ineinander etwa wie die Farben des Spektrums. Die Schmieröle der praktischen Verwendung werden nach ihren Kennzahlen einer der drei erst beschriebenen Gruppen zuzuordnen sein, tatsächlich werden sich aber in jedem Schmieröl des Handels Moleküle jeder Art vorfinden, niedermolekulare, aromatenreiche und hochmolekulare, paraffinreiche Kohlenwasserstoffe und nur das Verhältnis ihrer Mischung wird von Fall zu Fall verschieden sein.

So kommt man zwangsläufig aber zu der Erkenntnis, daß die physikalischen Kennzahlen und auch eine Reihe chemischer Merkmale, mit denen wir Mineralschmieröle und Ausschnitte derselben (Fraktionen, Viskositätsstufen) klassifizieren, Durchschnittsbilder liefern und daß diese Merkmale untereinander in gewisser Beziehung stehen und ein gewisses Verhältnis zueinander halten, was die Stufung in Abb. 1 erkennen lassen möge. Um diese Zusammenhänge zu beobachten und daraus das Bild über Mineralschmieröle als Kohlenwasserstofföle abzurufen, hat der Berichtersteller aus ungefähr 900 Schmieröluntersuchungen der letztvergangenen Jahre verschiedene Kennzahlen zueinander ins Verhältnis gesetzt und kommt damit zu Ergebnissen, die in der Folge mit allen Einzelheiten dargestellt werden sollen.

Die physikalischen Kennzeichen der Schmieröle, die in ihrer paar- und drittweisen Gegenüberstellung und möglichen Zusammengehörigkeit von Interesse sein können, sind:

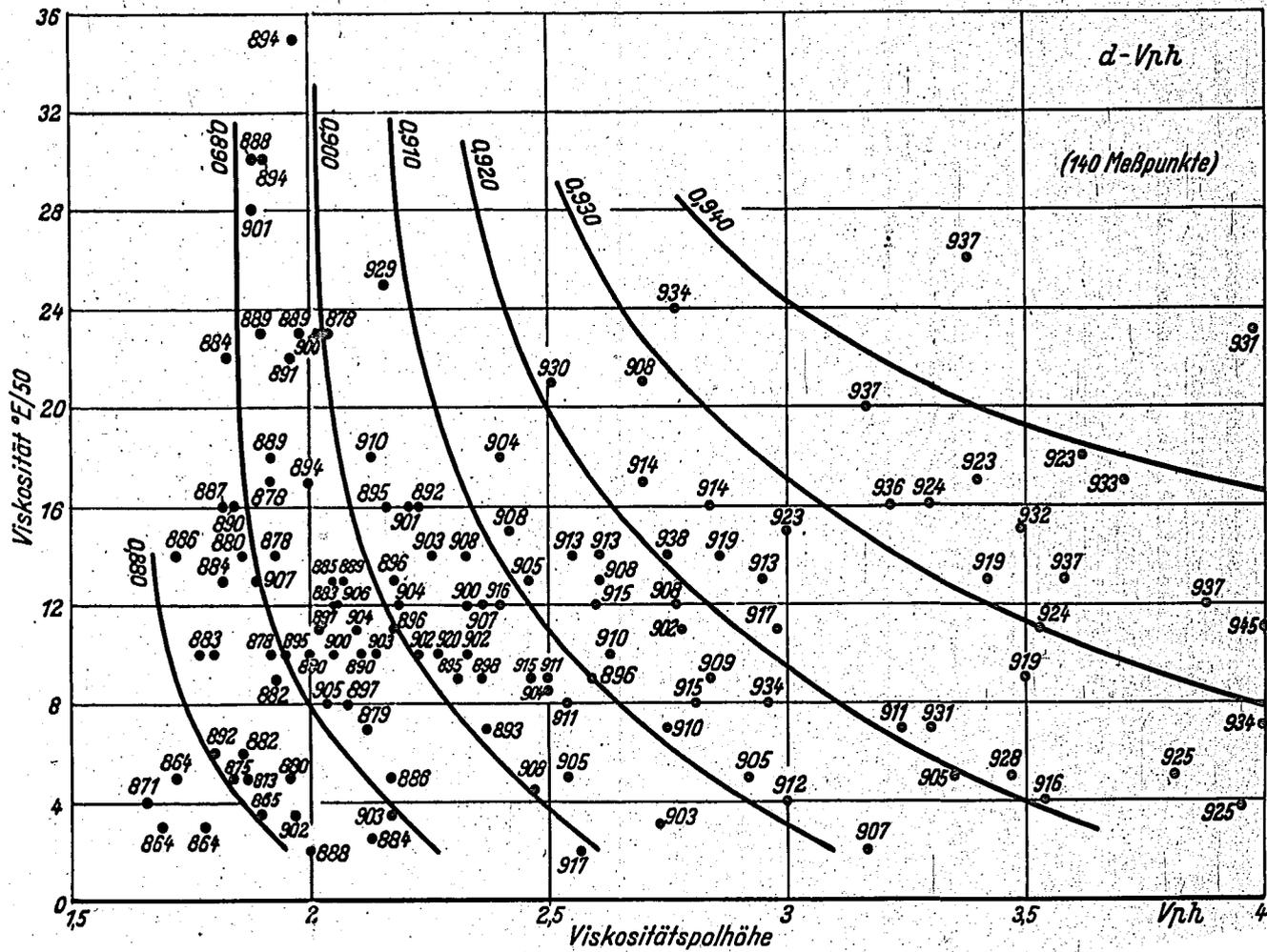
1. die Dichte $d/20$
2. die Viskositätspolhöhe (n. Ubbelohde) V_{ph}
3. die Viskositätssteilheit (n. Ubbelohde) m
4. der Viskositätsindex (n. Dean u. Davis) V_1
5. der Anilinpunkt AP
6. das mittlere Molekulargewicht mMg
7. der Refraktionsindex $nD/20$
8. die Dispersion ($\times 10^5$) $(nF-nC)10^5$ u.d. Abbe'sche Zahl

Ferner wird in diesem Zusammenhang an chemischen Merkmalen das Oxydationsvermögen, die Asphalt- und Ölkohle-Ausbildung nach irgend einer künstlichen Alterungsmethode im Sinne der Konstitutionsaufklärung der Schmieröle wirklich wesentlich sein. - Im Zusammenhang mit dieser Arbeit wurde schließlich noch die von Flugter, Waterman und van Westen 4) beschriebene "Ring-Analyse" auf ihre Brauchbarkeit hin untersucht, welche es angeblich gestattet, in Mineralschmierölen den Prozentsatz an aromatischen Ringen, naphthenischen Ringen und paraffinischen Seitenketten anzugeben.

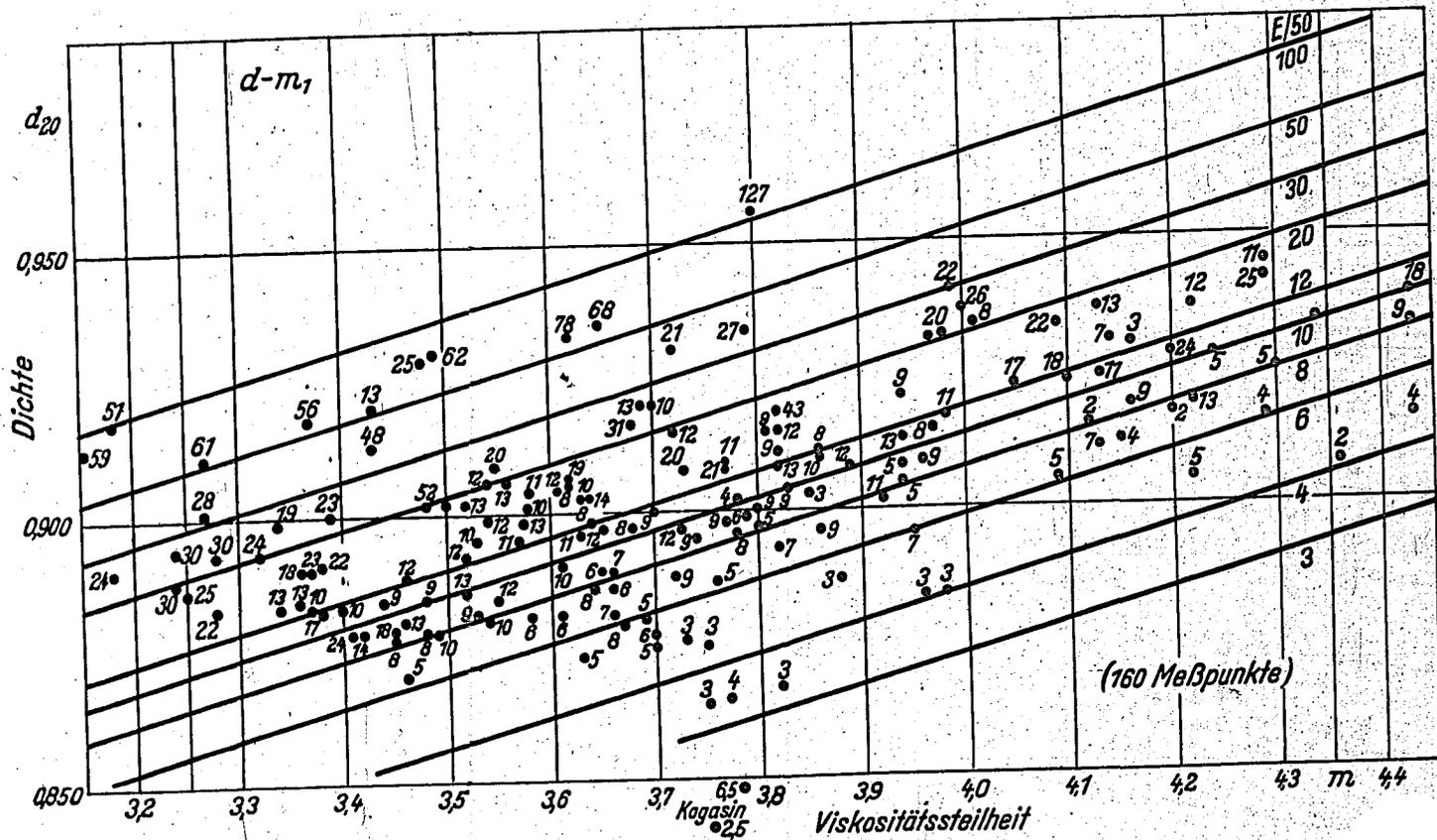
In Schaubild $d-V_{ph}$ sind von 140 untersuchten Schmierölraffinaten die Werte der Dichte d über der Viskositätspolhöhe aufgetragen, und es ergibt sich bei dieser Darstellung zwangsläufig die Notwendigkeit, nach der Viskositätsstufe ($^{\circ}E/50^{\circ}C$) der Schmierölraffinate zu ordnen. Trotzdem ergibt sich auch dadurch noch ein mitunter beträchtliches Streuen der Werte, und die aus der Darstellung entwickelten Kurven der Abhängigkeit der V_{ph} von der Dichte der Öle können bestenfalls als Faustregel genommen werden. Das Gleiche gilt sinngemäß für die diesem Schaubild zugehörige Zahlentafel 1. In groben Zügen ist aber unverkennbar, daß niederen Werten für die Dichte auch niedere Werte für die Viskositätspolhöhe und hohen spezifischen Gewichten hohe Werte für die Polhöhe zukommen.

Wesentlich besser in Übereinstimmung zu bringen ist die Gegenüberstellung $d-m$ von 160 untersuchten Ölen. Die Darstellung in den beiden Schaubildern $d-m_1$ und $d-m_2$ ist unabhängig voneinander entwickelt und läßt sich dadurch, wie nicht anders zu erwarten, natürlich nicht völlig zur Deckung bringen. In Darstellung $d-m_1$, Dichte gegen Viskositätssteilheit, scheinen die Kurvenscharen der Viskositätsstufung $^{\circ}E/50$ die doppelt-logarithmische Verjüngung des Ubbelohdeschen Viskositäts-Temperaturfeldes (Loglograster) wiederzuspiegeln, was verständlich ist, da die Größe m ja diesem Loglogfeld entnommen ist. Geeigneter erscheint die Darstellung $d-m_2$ Viskosität $E/50$ gegen Viskositätssteilheit, in welcher die Kurvenscharen der Dichte von $d/20$ 0,870 bis 0,940 entwickelt wurden und die auch zur Unterlage für Zahlentafel 2 diene. In beiden Schaubildern ist nebenbei ersichtlich gemacht, daß die künstlichen Schmieröle der Fischer-Tropsch-Synthese sich nicht dem allgemeinen Verhalten der Erdölkohlenwasserstoffe einordnen. Wiederum ist zu sehen, daß niederen Dichten niedere Werte der Viskositätssteilheit zuzuordnen sind, umgekehrt hohen Werten

4) Journ. Inst. Petrol. Technol. 1935, 661

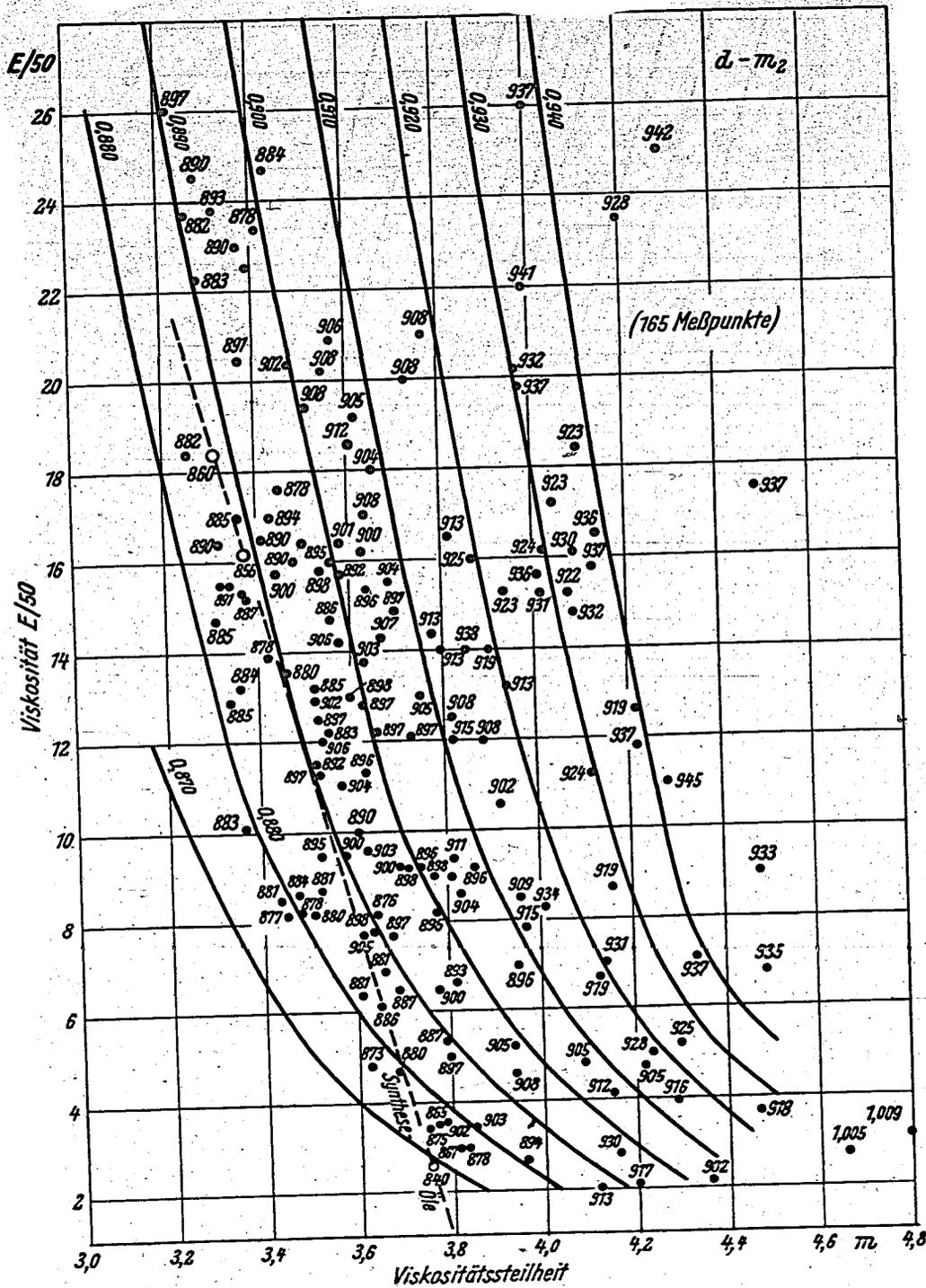


07523



62100

9
07524



Ungefähre Abhängigkeit der Viskositätspolhöhe (Vph) vonDichte und Zähflüssigkeitsstufe (E/50) von Mineralölen

①

Visko- sität E/50	D i c h t e									Visko- sität E/50
	0,870	0,880	0,890	0,900	0,910	0,920	0,930	0,940	0,950	
2	1.95	1.95	2.27	2.60	3.09	3.80				2
3	1.70	1.90	2.21	2.54	3.00	3.61				3
4	1.66	1.86	2.16	2.48	2.91	3.48	5.00			4
5	1.64	1.82	2.12	2.43	2.84	3.37	4.85			5
6	1.63	1.79	2.07	2.38	2.77	3.26	4.45			6
7	1.62	1.76	2.03	2.33	2.70	3.18	4.25			7
8		1.74	2.00	2.29	2.64	3.10	3.96			8
9		1.72	1.97	2.25	2.59	3.03	3.80			9
10		1.71	1.95	2.21	2.54	2.96	3.76			10
12		1.68	1.91	2.16	2.46	2.83	3.41	5.60		12
14		1.67	1.89	2.11	2.39	2.73	3.22	5.05		14
16			1.87	2.09	2.34	2.63	3.07	4.25		16
18			1.86	2.06	2.29	2.56	2.94	3.69		18
20			1.85	2.04	2.26	2.49	2.82	3.39		20
25			1.85	2.03	2.22	2.43	2.69	3.09	4.10	25
30			1.85	2.02	2.18	2.35	2.54	2.79	3.15	30
40				2.02	2.16	2.30	2.41	2.58		40
50				2.02	2.15	2.28	2.38			50

Ungefähre Abhängigkeit der Viskositätssteilheit (m) vonDichte und Zähflüssigkeitsstufe (E/50) von Mineralölen

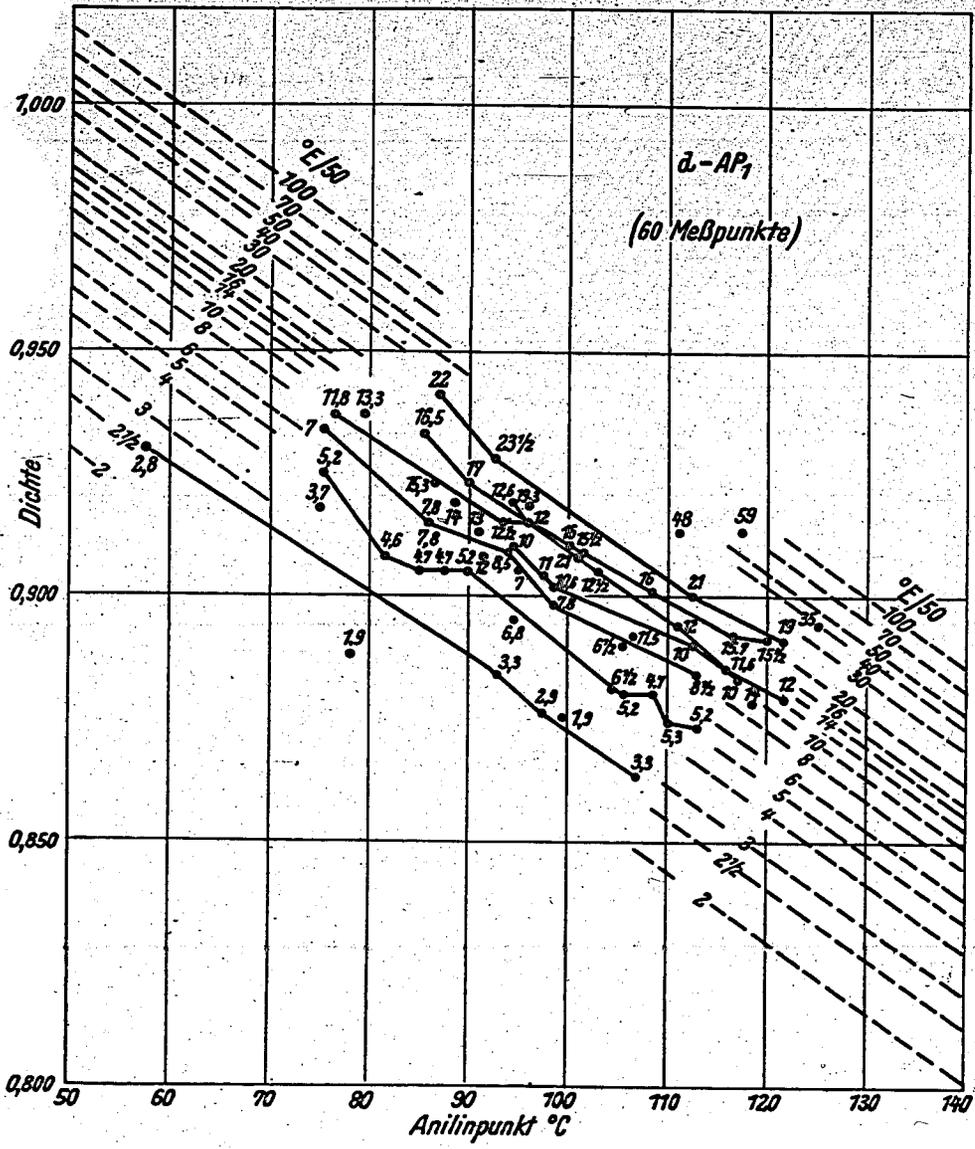
②

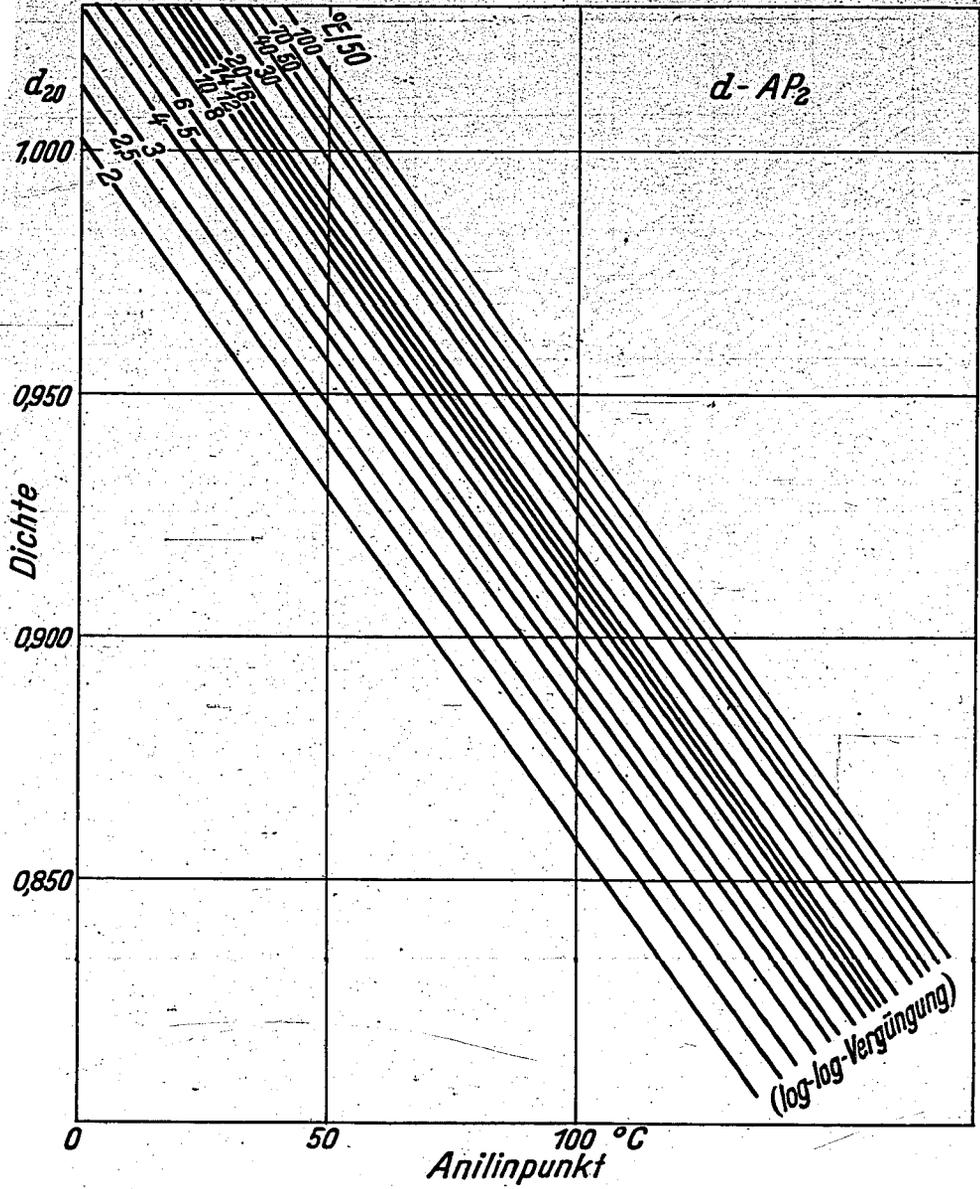
E/50	0,870	0,880	0,890	0,900	0,910	0,920	0,930	0,940	0,950	E/50
2	3.87	4.03	4.17	4.33	4.46	4.56				2
3	3.72	3.89	4.04	4.19	4.33	4.47				3
4	3.60	3.77	3.93	4.08	4.22	4.36	4.51			4
5	3.51	3.68	3.83	3.98	4.12	4.26	4.40	4.53		5
6	3.44	3.60	3.75	3.91	4.05	4.19	4.31	4.43		6
7	3.38	3.54	3.69	3.85	3.99	4.13	4.26	4.37	4.45	7
8	3.33	3.49	3.64	3.79	3.93	4.08	4.21	4.32	4.42	8
9	3.28	3.43	3.59	3.74	3.89	4.04	4.18	4.29	4.39	9
10	3.24	3.39	3.55	3.70	3.85	4.01	4.15	4.27	4.37	10
12	3.17	3.33	3.49	3.65	3.80	3.96	4.10	4.23	4.34	12
14	3.11	3.28	3.44	3.60	3.75	3.91	3.07	4.20	4.32	14
16		3.24	3.40	3.56	3.71	3.88	4.03	4.17	4.29	16
18		3.20	3.36	3.53	3.68	3.85	4.00	4.14	4.26	18
20		3.16	3.32	3.49	3.65	3.82	3.97	4.11	4.23	20
25			3.22	3.40	3.57	3.74	3.89	4.05	4.17	25
30			3.18	3.36	3.52	3.70	3.85	4.02		30
40				3.29	3.45	3.60	3.78	3.94		40
50				3.22	3.38	3.53	3.73	3.88		50

der Dichte auch hohe Werte von m ; gleichzeitig aber sinken die Werte von m mit zunehmender Vergleichszähigkeit von E/50 (handelsübliche Stufung) erheblich ab.

Als "Anilinpunkt" eines Schmieröles wird jener Temperaturgrad ($^{\circ}\text{C}$) bezeichnet, bei welchem eine gut durchgeschüttelte Probe gleicher Raumteile Anilin und Schmieröl aus heißer, völlig blanker Lösung heraus trüb zu werden beginnt; es ist dies also jene Temperatur, bei der sich Anilin und Schmieröl wieder trennen. Da das Anilin als "auswählendes" Lösungsmittel aber gewisse Schmierölan-teile, offenbar diejenigen bevorzugt aromatischer Natur, in Lösung behält, so erfolgt die Schichtentrennung bei paraffinischen Ölen bald nach beginnendem Niederkühlen aus heißer Lösung, also bei verhältnismäßig hohen Temperaturen, bei aromatenreichen Ölen liegt dieser Entmischungspunkt mit Anilin beträchtlich tiefer. Anstelle des Anilins kann man natürlich ebenso gut Nitrobenzol oder irgend ein anderes auswählendes Lösungsmittel verwenden, das hierzu geeignet ist; zufolge der Unterschiede in der Dichte und der "Selektivität" dieser Lösungsmittel ergeben sich für ein Öl natürlich verschiedene Werte in der Entmischungstemperatur. - Im Schaubild d - AP 1 ist an Hand von 60 Meßpunkten, also 60 verschiedenen Ölbestimmungen gezeigt, daß zwischen Dichte und Anilinpunkt von Mineralschmierölen ein durchaus deutlicher Zusammenhang besteht und daß es gestattet ist, durch Ordnung dieser Meßpunkte Kurvenscharen zu entwickeln, die wiederum zeigen, daß auf das Verhältnis Dichte zu Anilinpunkt noch der Zähigkeitsgrad (E/50) von Einfluß ist. Auffallend ist, daß sich mit den Versuchspunkten der Raster der log-log-Verjüngung der Zähigkeit E/50 am besten zur Deckung bringen läßt. Aus Schaubild d - AP 2 ist dann Zahlentafel 3 entnommen und zeigt die ungefähre Abhängigkeit des Entmischungspunktes der Schmieröle mit Anilin von Dichte und Zähflüssigkeitsstufe. Die Erfahrung mehrfacher "Anilinpunkt"-Bestimmungen ergibt die Notwendigkeit der Einhaltung von gleichen Versuchsbedingungen, des Erhitzens auf gleiche Temperaturhöhe (130°C) am Rückflußkühler oder im selbstregelnden Trockenschrank, um bezüglich der Abkühlungszeiten Beobachtungsfehler möglichst auszuschließen; es ist auch notwendig, reines Anilin von $d = 1,022$ und $Kp. 184^{\circ}\text{C}$ zu verwenden.

Gegen die Bestimmung des Molekulargewichtes bei Schmierölen verschiedener Zähigkeitsstufe bzw. bei verschiedenen Schmierölfractionen ist vielfach Stellung genommen worden, weil es sich hier wahrhaftig nicht um irgendwie genauer bestimmte chemische Gebilde, sondern eben um verwickeltste Kohlenwasserstoffgemische handelt. Trotzdem ist der Bestimmung des "mittleren" Molekulargewichtes in diesem Zusammenhang, was Vergleichsbeobachtungen betrifft, ein gewisser Wert nicht abzuspochen. Da es uns bis heute nicht möglich ist, die Kohlenwasserstoffgemische der Mineralschmieröle irgendwie in die sie zusammensetzenden Kohlenwasserstoffe ohne Molekülbeschädigung zu zerlegen, so sind alle physikalischen Messungen, die wir an diesen Kohlenwasserstoffgemischen ausführen, Durchschnittsmessungen, die Dichtebestimmung so gut wie die Messung der Zähigkeit oder der Refraktion, und zwar im Sinne der Stufung in Skizze 1 und mit gleicher Berechtigung, mit der wir an Ölen Zähigkeits- und Dichtefeststellungen als Durchschnittsmessungen ausführen, ist die Bestimmung eines "mittleren" oder eben durchschnittlichen Molekulargewichtes einer bestimmten Zähigkeitsstufe oder eines bestimmten Siedeausschnittes zulässig. In Kohlenwasserstoffgemischen, in denen kleinemolekulare, aromaten-





15 07530

Ungefähre Abhängigkeit des Anilinpunktes (AP) von Dichte

und Zähflüssigkeitsstufe (E/50) von Mineralölen

3

Viskosität E/50	D i c h t e d/20									
	0,860	0,870	0,880	0,890	0,900	0,910	0,920	0,930	0,940	0,950
2	99	92	85	78	71	64	57	50		
3	110	104	97	90	83	76	69	62	56	48
4	117	110	103	96	89	82	76	68	62	54
5	121	114	107	100	93	87	79	72	66	58
6	124	117	111	104	97	90	83	76	69	62
8		122	115	108	101	94	87	80	73	66
10		125	118	111	104	97	91	84	77	70
12		130	123	116	109	102	95	88	81	74
16			124	117	111	104	97	90	83	76
20				121	114	107	100	83	86	78
30				125	118	111	104	97	90	83
40				128	121	114	108	100	93	87
50					123	117	109	102	96	89
70					127	120	113	106	98	92
100						123	116	109	103	96

(60 Meßpunkte)

reiche Verbindungen vorherrschen, wird sich in einer Vergleichsstufe mit Kohlenwasserstoffgemischen, welche "paraffinischer" sind, deutlich erweisen, daß ersterenfalls als Mittel ein wesentlich niedrigeres Molekulargewicht gefunden wird.

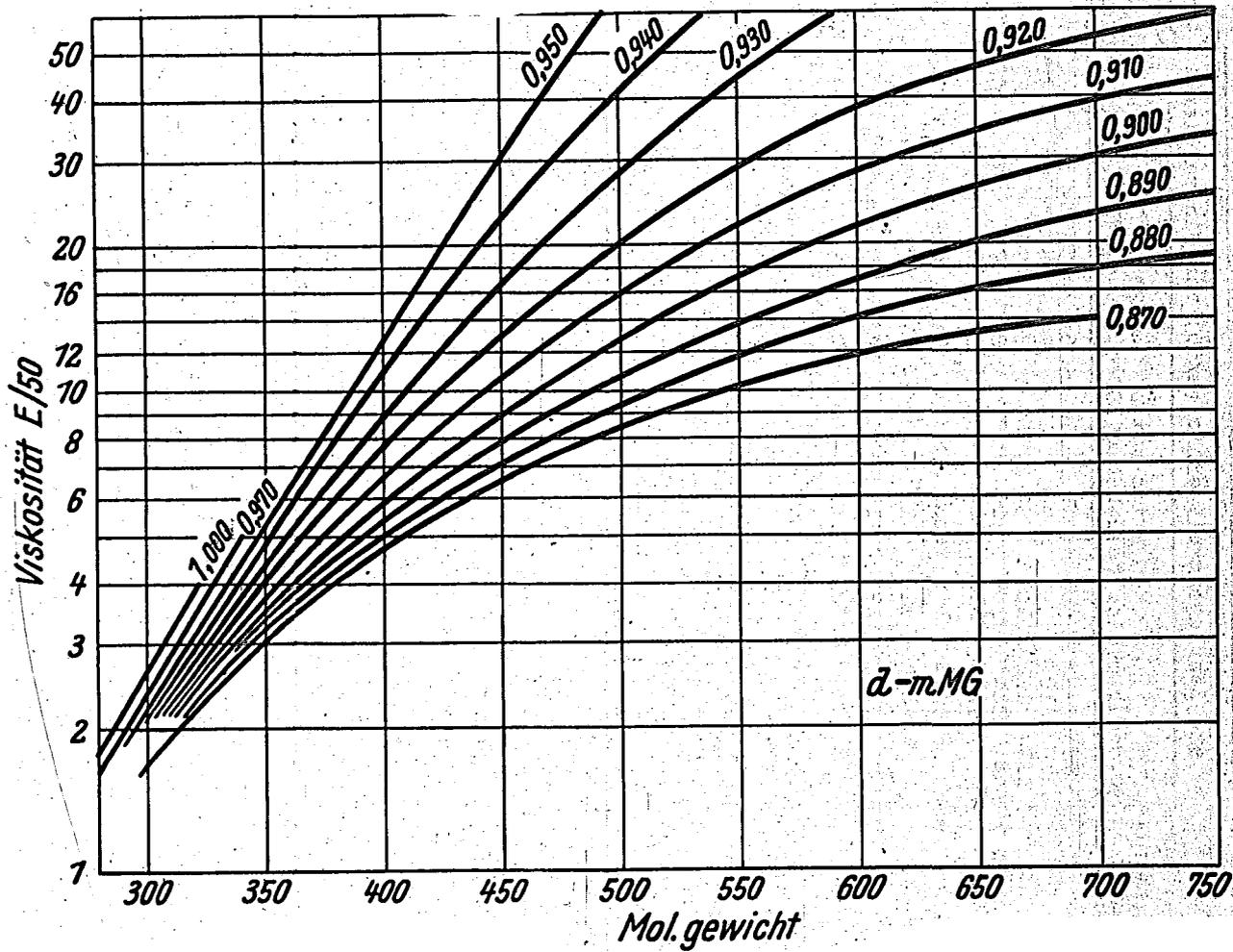
In vorliegender Arbeit wurden nur einige wenige Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt; im übrigen wurden die Ergebnisse Freunds⁵⁾ und anderer zu Rate gezogen, und Schaubild d - mMG sowie die daraus entwickelte Zahlentafel 4 lassen die ungefähre Abhängigkeit des "mittleren Molekulargewichtes" von Dichte und Zähflüssigkeitsstufe bei Mineralölen erkennen, und zwar auf Grund tatsächlicher Feststellungen. Fenske, Gluer und Cannon⁶⁾ haben zur Berechnung des "mittleren Molekulargewichtes" die Formel aufgestellt:

$$mMG = 240 + \frac{32310 \cdot 1g(SS/100 F ; 28)}{305 - \text{Visk.index}}$$

worin SS/100F die Ölähigkeit in Saybolt-Sekunden bei 100°F bedeutet

5) Petroleum 1935, Motorenbetrieb u. Maschinenschmierung Nr.5

6) Ind. Eng. Chem. 1934, 976



Ungefähre Abhängigkeit des mittl. Molekulargewichtes (MG)

von Dichte und Zähflüssigkeitsstufe (E/50) von Mineralölen

4

Viskosität E/50	Dichte d/20									
	0,870	0,880	0,890	0,900	0,910	0,920	0,930	0,940	0,950	0,970
2	314	311	309	307	305	302	300			292
3	349	343	339	336	333	330	326	322	318	313
4	379	373	367	362	356	350	344	339	334	328
5	407	399	391	383	374	366	360	353	347	340
6	436	424	413	403	391	381	372	363	357	
7	463	449	433	420	406	393	383	372	366	
8	489	471	453	436	419	404	393	381	374	
9	517	493	471	451	431	414	402	388	381	
10	545	515	488	465	443	424	410	395	387	
11	578	538	506	478	454	433	417	401	392	
12	610	556	515	484	464	442	424	407	397	
13		577	540	503	474	450	430	412	401	
14		600	556	515	484	458	436	416	406	
15		621	572	527	493	465	441	421	409	
16		646	586	538	502	473	447	426	413	
17		676	602	549	510	480	452	429	416	
18			617	560	519	487	457	434	419	
20			647	582	534	500	467	441	425	
22			680	603	550	512	475	447	431	
24			722	625	567	523	484	453	436	
26				647	581	535	492	459	441	
28				671	598	546	499	465	445	
30				693	614	557	507	471	450	
35				770	657	582	523	484	458	
40					703	608	538	496	467	
50					815	674	567	517	481	
60						758	590	534	492	

Die auf S. 15 genannten Verfasser führen in ihren Mitteilungen an, daß sie mit ihrer Formel gegenüber selbst durchgeführten Messungen gute Übereinstimmung der Werte erzielen; es fällt jedoch bei aufmerksamer Beurteilung dieser Arbeit auf, daß fortgesetzt nur leichte Öle mit 2 bis 7 E/50 und mittleren Molekulargewichten von 300 bis 425 zu Vergleich gestellt wurden. Aus diesem Grunde habe ich bei 200 genau gemessenen Mineralschmierölen nach Fenske, Cluer und Cannon das mittlere Molekulargewicht gemäß obiger Formel berechnet und habe dabei die eindeutige Feststellung gemacht, daß gegenüber tatsächlichen Messungen des mittleren Mole-

kulargewichtes bei zähflüssigeren Ölen, insbesondere solchen mit geringem spezifischen Gewicht, diese Formel gänzlich unbrauchbar ist. Die Willkürlichkeit der in der Formel aufscheinenden Zahlen 240, 32310, 28 und 305 ließ ein derartiges Ergebnis vorausahnen. Man würde in USA manchmal wirklich gut tun, mit der Aufstellung von Formeln und Näherungsgleichungen vorsichtiger umzugehen und Dinge, die sich nun einmal nicht "ausrechnen" lassen, nicht - gehts krumm oder grade - in Formeln und Zahlen zu pressen. Als abschreckendstes Beispiel für Verirrungen auf diesem Gebiete mag die "Stabilitätszahl" von Schmierölen nach Guthrie, Higgins und Morgan ⁷⁾ dargestellt werden, wonach bei Ölen vor und nach bestimmter Alterungsprüfung die Zähigkeit (est/130 °F), die Conradson-Verkokungszahl, die Schlamm-Zahl (% Benzinunlösliches) und die Neutralisationszahl addiert und durch 4 dividiert wird. - Daß nun die vorerwähnte Berechnungsformel für das mittlere Molekulargewicht von Kohlenwasserstoffölen, zu welcher Zähigkeit (SS/100 F) und Viskositätsindex genügen sollen, untauglich ist, möge die folgende Zahlenaufstellung veranschaulichen:

Ölprobe	Dichte d/20	Visk.E/50	Mittleres Molekulargewicht		Fehlerdifferenz
			gefunden	berechnet	
1	0,947	22,5	432	434	+ 2
2	0,934	22,5	460	440	- 10
3	0,913	22	531	471	- 60
4	0,892	22,5	650	508	- 142
5	0,888	23	722	516	- 206
6	0,938	11	395	389	- 6
7	0,902	11,5	495	438	- 57
8	0,890	11,5	518	453	- 65

Es ist auch auffallend, daß man bei Berechnung des mittleren Molekulargewichtes nach der erwähnten Formel selbst bei zähflüssigsten Ölen, wie Flugmotorenölen und Brightstocks, über Werte von 520 bis 540 nicht hinauskommt, während solche Öle doch tatsächlich mittlere Molekulargewichte von 650 bis 800 zeigen.

Eine durchaus auffällige, wenn auch nicht mathematisch exakte Übereinstimmung ist zwischen Dichte und Refraktion, und zwar ziemlich unabhängig von der Viskositätsstufe der Öle (E/50), festzustellen. Aus 85 verschiedenen Messungen sind Schaubild d - nD und daraus Zahlentafel 5 entwickelt, und für Mineralschmieröle mittlerer Zähflüssigkeit (10 E/50) ergibt sich die ungefähr folgende lineare Beziehung:

d/20	nD/20								
860	1,4790	880	1,4900	900	1,5009	920	1,5118	940	1,5228
862	1,4802	882	1,4911	902	1,5020	922	1,5128	942	1,5239
864	1,4813	884	1,4922	904	1,5031	924	1,5139	944	1,5250
866	1,4824	886	1,4933	906	1,5042	926	1,5150	946	1,5261
868	1,4835	888	1,4945	908	1,5053	928	1,5162	948	1,5272
870	1,4846	890	1,4956	910	1,5064	930	1,5174	950	1,5283
872	1,4857	892	1,4967	912	1,5076	932	1,5185	952	1,5294
874	1,4868	894	1,4978	914	1,5087	934	1,5196	954	1,5305
876	1,4879	896	1,4989	916	1,5098	936	1,5206	956	1,5316
878	1,4890	898	1,4999	918	1,5108	938	1,5217	958	1,5327

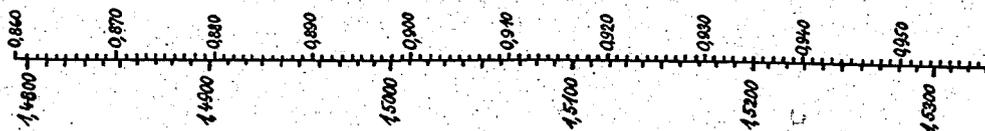
7) Nat. Petrol. News 1934, Nr. 32 u. 33

Ungefähre Abhängigkeit der Refraktion ($n_D/20$) von Dichte
und Zähflüssigkeitsstufe (E/50) von Mineralölen

5

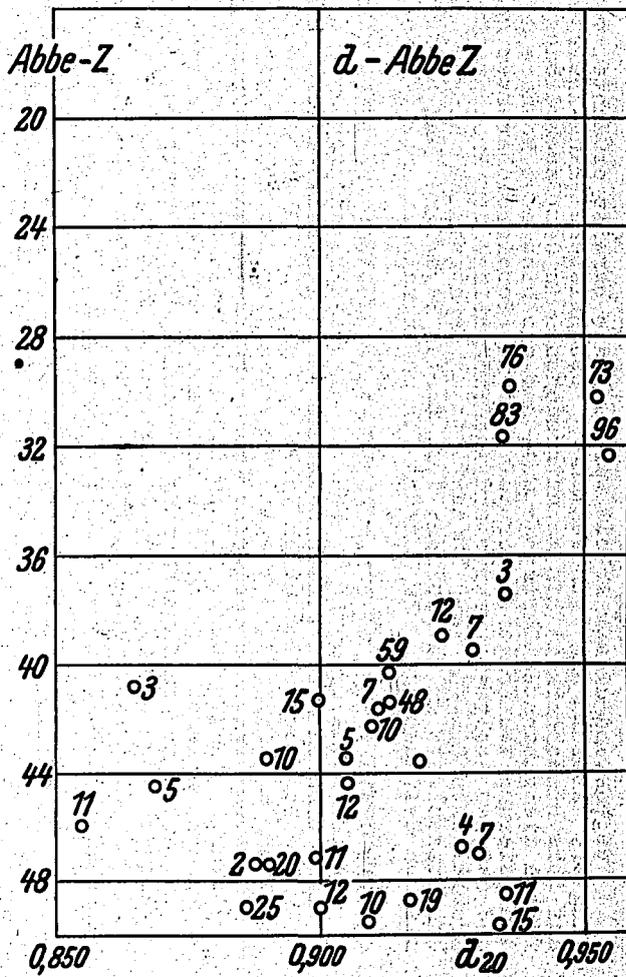
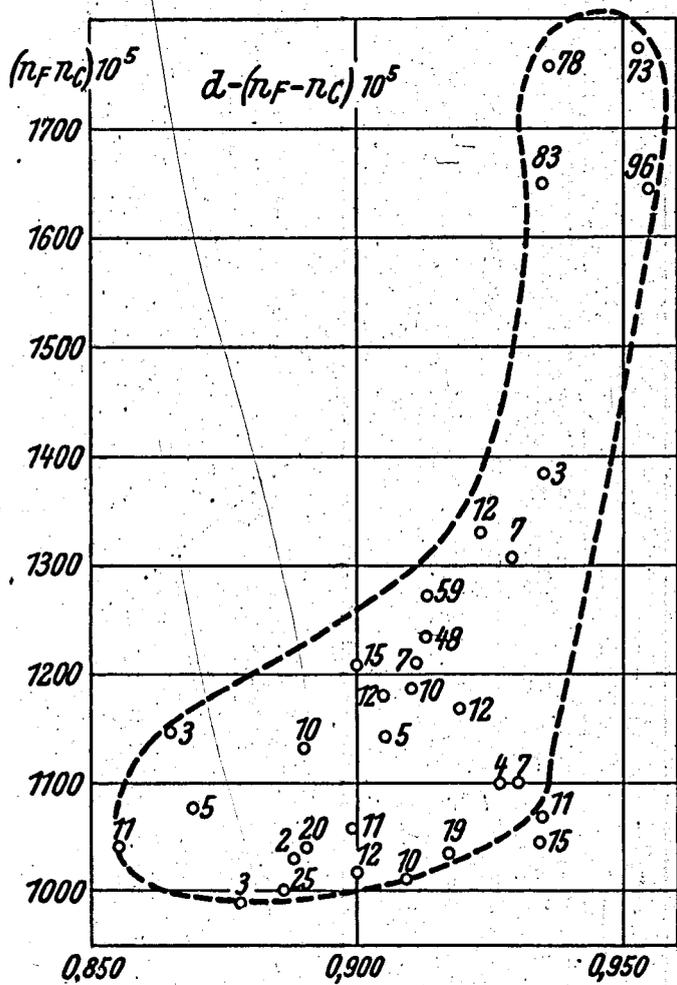
Viskositätsstufe E/50	D i c h t e d/20									
	0,860	0,870	0,880	0,890	0,900	0,910	0,920	0,930	0,940	0,950
2	1.476	1.481	1.487	1.492	1.498	1.503	1.509	1.514	1.520	1.525
3	1.477	1.482	1.488	1.493	1.499	1.504	1.510	1.515	1.521	1.526
5	1.478	1.483	1.489	1.494	1.500	1.505	1.511	1.516	1.522	1.527
10	1.479	1.484	1.490	1.495	1.501	1.506	1.512	1.517	1.523	1.528
20	1.480	1.486	1.491	1.497	1.502	1.508	1.513	1.519	1.524	1.529
30		1.487	1.492	1.498	1.503	1.509	1.514	1.519	1.525	1.530
50			1.493	1.498	1.504	1.510	1.515	1.520	1.526	1.531
100				1.500	1.505	1.511	1.516	1.521	1.527	1.533

für E = 10/50 °C



Prof. Bielenberg ⁸⁾ hat in seiner Arbeit über refraktometrische Studien an leichten Kohlenwasserstoffen den Vorschlag gemacht, die Dispersion $((n_F - n_C) \cdot 10^5)$ bzw. die Abbe'sche Zahl $(n_D - 1) : (n_F - n_C)$ oder auch den Quotienten $n_D : (n_F - n_C)$ im Verhältnis zur Refraktion (n_D) zur Beurteilung heranzuziehen. Für die Kohlenwasserstoffgemische der Mineralschmieröle, die im Refraktionsbereich von $n_D/20 = 1,48$ bis $1,53$ liegen bzw. durch spez. Gewichte von $0,860$ bis $0,950$ gekennzeichnet sind, ergeben sich Dispersionswerte von $0,01000$ bis $0,01750$, doch sind wie die Schaubilder $d - (n_F - n_C) \cdot 10^5$ bzw. $d - \text{Abbe } Z$ veranschaulichen, die Zusammenhänge hier unübersichtlich, wohl deshalb, weil es sich eben bei Mineralschmierölen um Kohlenwasserstoffgemische und nicht um wohl definierbare und isolierte Kohlenwasserstoffe handelt. Nur

8) Öl u. Kohle 1937, 821-24



die spezifisch schweren Öle liegen der Mehrzahl nach auch im Bereich hoher Dispersionswerte.

Gegenstand dieser Arbeit war auch, die bereits erwähnte, von Vlughter, Waterman und van Westen ⁴⁾ beschriebene "Ring-Analyse" auf ihre Brauchbarkeit hin zu untersuchen. In der Beschreibung führen die genannten Verfasser aus, daß sie eine neue Methode der Analysierung von Kohlenwasserstoffölen mit Schmierölcharakter geben und daß das Analyseergebnis zum Ausdruck bringe den Prozentsatz an aromatischen Ringen, den Prozentsatz an naphthenischen Ringen und den Prozentsatz an Paraffinen, d.h. freien Paraffinen und paraffinischen Seitenketten. Im Vorwort der umfangreichen Arbeit heißt es:

"Die Analysierung wird bewerkstelligt ohne jede chemische oder physikalische Trennung zwischen Kohlenwasserstoffgruppen. Die aromatischen Ringe werden bestimmt durch den Wechsel der physikalischen Konstanten durch Vollhydrierung des Öles, naphthenische Ringe und Paraffine durch die Eigenschaften des vollkommen hydrierten Öles. Nachdem eine große Anzahl von Ölen durch die Autoren geprüft wurde, ist im Einzelfall die tatsächliche Hydrierung überflüssig, so daß die Konstanten des voll hydrierten Öles aus denen des zu Untersuchung stehenden Öles vorausgesagt werden können. Es ist nur nötig, das Molekulargewicht, den Brechungsindex, die Dichte und den Anilinpunkt zu kennen, um die Zusammensetzung eines Öles zu kalkulieren."

Aus den weiteren Mitteilungen sind dann noch folgende Gedankengänge und Überlegungen, in wörtlicher Übersetzung, von Interesse:

"Die Struktur der einzelnen Kohlenwasserstoffe, die in Schmierölen und anderen hochmolekularen Mineralölen enthalten sind, ist sehr verwickelt, so daß diese Verbindungen nicht als einfache Repräsentanten verschiedener Gruppen, wie Paraffine, Naphtene und Aromaten betrachtet werden können. Der Anteil aromatischer Stoffe, welcher aus einem Öl durch den Einfluß konzentrierter Schwefelsäure zu entfernen ist, ist nicht das wahre Maß für den aromatischen Charakter eines Öles..... Es ist deshalb nach Meinung der Verfasser in Fällen hochsiedender Öle besser, den Betrag an aromatischen Ringen, naphthenischen Ringen und paraffinischen Seitenketten (gegebenenfalls freien Paraffinen) zu bestimmen.... Um das oben Gesagte zu veranschaulichen, sollte man sich die Verbindung Aethyl-tetra-hydronaphtalin $C_{12}H_{16}$ vor Augen stellen, die weder rein aromatisch noch rein naphthenisch ist. Tatsächlich sollte diese Verbindung als Zusammenhalt eines aromatischen Ringes, eines naphthenischen Ringes und einer paraffinischen Seitenkette angesehen werden: $C_6H_4 - C_4H_7 - C_2H_5$, mit anderen Worten: diese Verbindung enthält 47 Gew. % an aromatischen Ringen, 34 Gew. % naphthenische Ringe und 18 Gew. % an paraffinischen Seitenketten. Weil aromatische und naphthenische Ringe in einem Molekül gemeinsam gegenwärtig sein können, kommt eine Trennung der Moleküle nicht in Frage. Schwefelsäure, welche das Öl in eine Gruppe mit hohem Gehalt an aromatischen Ringen und eine solche mit geringem Aromatenring-Gehalt teilt, hat für die "Ring-Analyse" keinen Wert. Anstelle chemischer oder physikalischer Trennung führen die Verfasser eine völlige Hydrierung der aromatischen Ringe (!) durch; auf diese Weise werden diese Ringe in hydroaromatische oder naphthenische Ringe übergeführt."

Hier übersehen oder vernachlässigen die Verfasser offenbar zwei Dinge, nämlich, daß Schmierölkohlenwasserstoffe nicht nur Doppelbindungen in Ringen, sondern auch in den Seitenketten aufweisen werden, so daß Wasserstoffanlagerung in beiden Fällen erfolgt und daß ferner Hydrierung nicht einfach gleichgesetzt werden kann der Wasserstoffsättigung von Molekülen bestimmter Größe, sondern daß bei den angewandten Drücken und Temperaturen Spaltungen geradezu unvermeidlich sind. Lassen wir indessen die Verfasser in ihren Gedankengängen fortsetzen:

"Ein Öl, welches gemeinhin aus aromatischen und naphthenischen Ringen mit paraffinischen Seitenketten besteht, wird sich nach der Hydrierung nur mehr aus naphthenischen Ringen mit paraffinischen Seitenketten zusammensetzen. Der Betrag an verbrauchtem Wasserstoff ist ein Maß für den Gehalt an aromatischen Ringen. Die Ring-Analyse einer Mischung von Naphthenen und Paraffinen wurde durch die obigen Verfasser ausführlich im Journ. of Inst. Petrol. Technologists 1932, 735 - 50 beschrieben.... Die Analyse aromatenfreier Öle ist von wesentlicher Bedeutung für die Prüfung von Ölen, welche Aromaten enthalten.

Analyse aromatenfreier Öle.

Wenn der C- und H-Gehalt aromatenfreier Öle, also der Mischung von Naphthenen und Paraffinen und das Molekulargewicht bestimmt sind, so kann die elementare Zusammensetzung errechnet werden und dann ist auch die Durchschnittszahl an naphthenischen Ringen bekannt. — Wenn ferner ein bestimmter Typ von naphthenischen Ringen zur Geltung kommt, so kann der Prozentsatz aus dem Gewicht der naphthenischen Ringe errechnet werden. Wenn z.B. für ein gesättigtes Kohlenwasserstoffgemisch ein Durchschnittsmolekulargewicht von 450 und ein Wasserstoffgehalt von 13,59 % gefunden werden, so ist: $H_{2n-x} = 450 \cdot 0,1359 = 60,8$ und $C_n = 450 - 60,8 = 389,2$ und $n = 389,2 : 12 = 32,4$. Die Zusammensetzung des Öles ist also $C_{32,4}H_{64,8} - 4 = C_nH_{2n-4}$, mit anderen Worten: dieses Öl enthält im Durchschnitt drei Ringe und man könnte es als Perhydroanthracen mit einer oder mehreren paraffinischen Seitenketten veranschaulichen. Wenn nur eine Seitenkette vorhanden sein sollte, steht $C_{14}H_{23}$ in Ringstruktur und $C_{18,4}H_{37,8}$ in der paraffinischen Seitenkette. Die Kalkulation der elementaren Zusammensetzung kann ersetzt werden durch die Benützung des später folgenden Schaubildes zur "Ring-Analyse". In dieser Darstellung erscheint der Wasserstoffgehalt der verschiedenen Kohlenwasserstoffe als Funktion gegenüber dem Molekulargewicht. C_nH_{2n+2} sind echte Paraffine, C_nH_{2n} die monozyklischen Naphtene, C_nH_{2n-2} die dizyklischen Naphtene, C_nH_{2n-4} die trizyklischen Naphtene usw.. Für den im Beispiel gewählten Wasserstoffgehalt von 13,59 % beim Molgewicht 450 liegt der Schnitt der beiden Werte im Diagramm auf der Kurve C_nH_{2n-4} . Die hier beschriebene Methode hat den Nachteil, daß für eine sichere Ring-Analyse äußerstmögliche Präzision in der Ausführung der Elementaranalyse notwendig ist. Deshalb führen die Autoren nicht jede Elementaranalyse aus, sondern bestimmen die spezifische Refraktion (rD)

$$rD = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

von gesättigten Öl, was auf das gleiche hinauskommt. Tatsäch-

lich besteht für gesättigte Kohlenwasserstoffe ein lineares Verhältnis zwischen Wasserstoffgehalt und spezifischer Refraktion. Diese Tatsache soll nachfolgend erläutert werden. Aus der Arbeit von Eisenlohr sind aus einer Anzahl reiner Verbindungen die Atomrefraktionen des C- und H-Atoms für verschiedene Wellenlängen des Lichtes bekannt. Für die Wellenlänge der D-Linie findet er 2,418 für C und 1,100 für H. Die Molekularrefraktion

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

gesättigter Kohlenwasserstoffe ist gleich der Summe der Atomrefraktionen und folgerichtig ist die spezifische Refraktion dann gleich der Summe der Atomrefraktionen, dividiert durch das Molekulargewicht. So hat ein gesättigter Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung C_xH_y die spezifische Refraktion

$$\frac{2,418 \cdot x}{x \cdot 12} + \frac{1,100 \cdot y}{y \cdot 1,008}$$

Alle Kohlenwasserstoffe mit dem gleichen C/H - Verhältnis, d. i. mit dem gleichen H-Gehalt, besitzen die gleiche spezifische Refraktion. Deshalb haben alle monozyklischen Naphtene die gleiche spezifische Refraktion von 0,3294. Es muß berücksichtigt werden, daß die Berechnung der spezifischen Refraktion gegenüber der elementaren Zusammensetzung nur für gesättigte Kohlenwasserstoffe, Naphtene und Paraffine, gültig ist. Für Aromaten und Olefine berechnet sich die spezifische Refraktion aus Refraktionsindex und Dichte höher als der Wert aus den Atom-Refraktionen."

Es folgen in der Originalarbeit nun Durchrechnungen von Beispielen, die hier nicht weiter interessieren. Wesentlich ist indessen wieder, was die Verfasser über die Analyse von Ölen sagen, die normalerweise ja aromatische Ringe enthalten:

"Gewöhnlich wird es erwünscht sein, Öle zu analysieren, welche aromatische Ringe neben naphtenischen Ringen und Paraffinen enthalten. Nur Öle, welche erschöpfende Säurebehandlung erfahren haben (!), werden aromatenfrei sein. Um den Betrag an aromatischen Ringen zu bestimmen - welche in ein und demselben Molekül neben naphtenischen Ringen und paraffinischen Seitenketten vorkommen mögen - haben die Verfasser diese Ringe quantitativ (!) zu hydroaromatischen oder naphtenischen Ringen hydriert. Das voll hydrierte Öl ist aromatenfrei und kann deshalb gemäß den vorherbeschriebenen Methoden analysiert werden. Der Gehalt an aromatischen Ringen ist errechenbar aus der Menge Wasserstoff, die zur Hydrierung der aromatischen Ringe benötigt wird. Ein rein aromatischer Körper ohne Seitenketten benötigt für eine völlige Hydrierung durchschnittlich 7,8 Gew. % Wasserstoff. Unter der Voraussetzung nun, daß ein Wasserstoffverbrauch von 1 Gew. % stattgefunden hat, entweder als Differenz im H-Gehalt (Elementaranalyse) vor und nach der Hydrierung, oder als direkt gemessenes Volumen des konsumierten Wasserstoffes, errechnet sich der Gehalt an aromatischen Ringen zu (1.100) : 7,8 = 12,8 Gew. %. In dieser Form ist jedoch die Methode der Praxis wenig angemessen, - denn eine derartige Bestimmung des Wasserstoffverbrauches benötigt viel Zeit und

große Genauigkeit. Anstelle der Messung des Wasserstoffverbrauches benützen die Verfasser deshalb das Ansteigen des Anilinpunktes mit Fortschreiten der Hydrierung. Gegenüber dem tatsächlichen Wasserstoffverbrauch wurde bei einer Zahl von Hydrierungen das Anwachsen des Anilinpunktes verglichen, was zum Ergebnis hatte, daß durchschnittlich 1 Anilinpunktanstieg dem Verlust von 0,85 Gew. % an aromatischen Ringen gleichkommt. Die Hydrierung wird unter hohem Druck (110 bis 120 atü) in Anwesenheit aktiver Katalysatoren, wie Nickel auf Kieselguhr, durchgeführt. Hohe Temperaturen sollen vermieden werden, um Destruktion zu verhindern; in der Praktik schwanken die Temperaturen zwischen 200 bis 300 °C. (Verff. scheinen aber dauernd Temperaturen zwischen 290 bis 350 °C benützt zu haben, wie dies aus zwei Tabellen hervorgeht!)..... Der Katalysator wird häufig durch Schwefelverbindungen vergiftet, welche im Öl vorkommen und die Hydrierung wird nach einiger Zeit mit frischem Katalysator wiederholt, bis die Behandlung mit Wasserstoff und frischem Katalysator keinen weiteren Wasserstoffkonsum durch das Öl und keine Änderung der physikalischen Konstanten des Öles mehr ergibt. Dies ist die Anzeige für völlige Hydrierung, aber kein absoluter Beweis. Jedoch ist die spezifische Dispersion

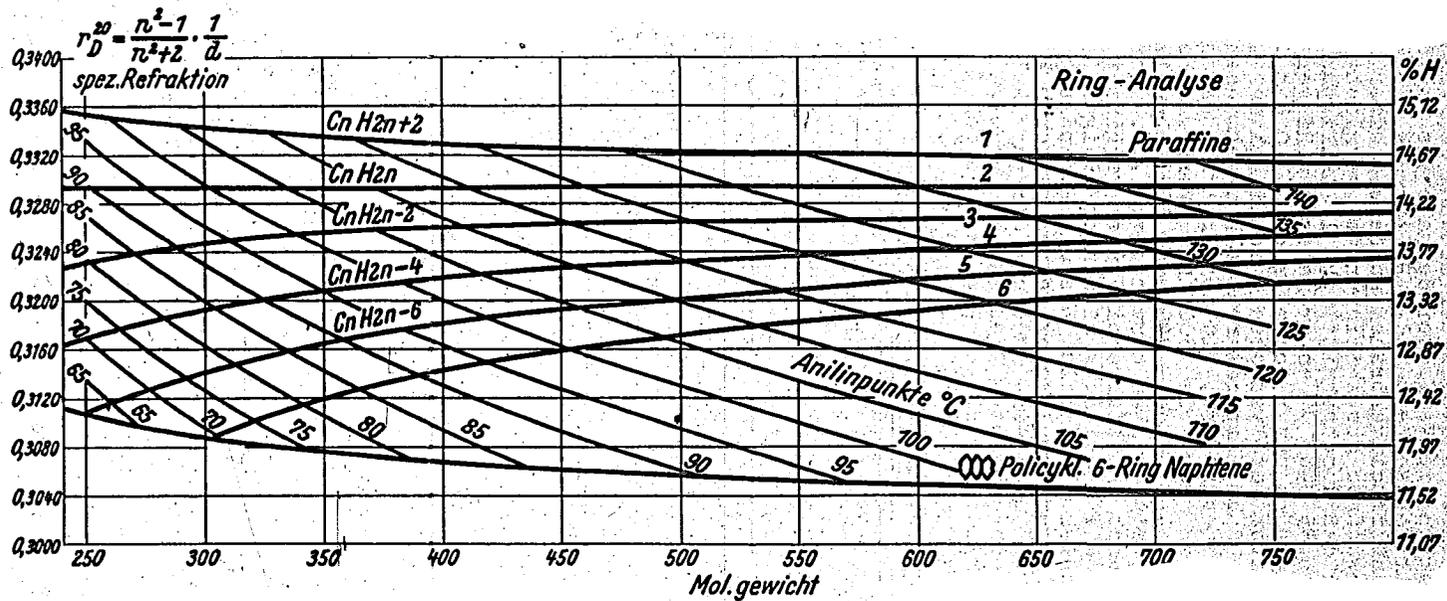
$$\frac{nD' - nD}{d} \cdot 10^4$$

ein Wert, welcher diesen Beweis vorbereiten kann, wie in folgendem ausgeführt wird. Tatsächlich haben Aromaten sehr hohe Dispersionswerte (ungefähr 300), hingegen Naphtene und Paraffine niedere (150 bis 158). Wenn deshalb die spezifische Dispersion eines hydrierten Öles unter 158 liegt, so kann damit die Abwesenheit von aromatischen Ringen als sicher angenommen werden. Gegenwärtig jedoch ist die Bestimmung dieses Wertes nicht weiter notwendig, da auch der Anilinpunkt die volle Hydrierung veranschaulichen kann. Aus dem Schaubild "Ring-Analyse" kann das Verhältnis zwischen Anilinpunkt und spezifischer Refraktion von Paraffin-Naphten-Mischungen über verschiedene Molekulargewichte entnommen werden. Aromatische Kohlenwasserstoffe haben niedere Anilinpunkte und hohe spezifische Refraktionen. Hydrierung erniedrigt die spezifische Refraktion und erhöht die Anilinpunkte. Bei Vollhydrierung soll der Anilinpunkt mit dem im Schaubild gezeigten Wert übereinstimmen."

In der Originalarbeit von Flugter, Waterman und van Westen folgen nun eine ganze Reihe von Berechnungen an verschiedenen Ölen und Berechnungen, die hinwiederum die Erwägungen der Genannten unter Beweis stellen sollen. Hier sei, der Kürze halber, unter Benutzung des Schaubildes "Ring-Analyse", das der Arbeit der Oben genannten entnommen ist, eine knappe Anleitung gegeben, wie eine derartige "Ring-Analyse" durchzurechnen ist, und, um das Verständnis der Formeln zu erleichtern, wird ein Beispiel nebenher geführt.

Zur rechnerischen Durchführung der "Ring-Analyse" benötigt man die Kenntnis

- der Dichte des Öles ($d/20$),
- des Brechungsindex (Refraktion) ($nD/20$),
- des mittleren Molekulargewichtes (MG) und
- des Anilinpunktes in °C (AP).



Beispiel: $d/20 = 0,896$, $nD/20 = 1,4950$, $mMG = 496$, $AP = 102$.
 Aus d und nD berechnet man zunächst die spezifische Refraktion (rD)

$$rD/20 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

im Beispiel also

$$rD/20 = \frac{1,4950 \cdot 1,4950 - 1}{1,4950 \cdot 1,4950 + 2} \cdot \frac{1}{0,896} = 0,3255$$

Aus dem Schaubild "Ring-Analyse" entnimmt man nun für das durch gedachte Hydrierung völlig aromatenfrei gewordene Öl aus rD und mMG einen ideellen Anilinpunkt (A_i), im Beispielsfall $117,5^\circ C$. Die Differenz zwischen A_i und dem tatsächlich gefundenen AP ist durch den Faktor $0,8$ zu berichtigen, im Beispiel also: $0,8(A_i - AP) = 0,8(117,5 - 102) = 12,4^\circ C$. Diese korrigierte Anilinpunktdifferenz ist zum ursprünglich gefundenen AP zu addieren und man erhält den mutmaßlichen Anilinpunkt (A_h) des völlig hydrierten Öles, also: $A_h = AP + (0,8(A_i - AP))$, im Beispiel also: $102 + 12,4 = 114,4^\circ C$. Für $A_h = 114,4$ und mMG 496 entnimmt man aber dem Schaubild eine $rDX = 0,3231$ und ferner für das gleiche Mol.gewicht für reine Paraffine (oberste Kurve C_nH_{2n+2}) $rDP = 0,3323$, für die polyzyklischen Naphtene hingegen (unterste Kurve) $rDN = 0,3057$. Nun ergeben sich die Hundertteile Gesamt-Naphtene im vollhydrierten Öl gleich

$$\frac{100 (rDP - rDX)}{rDP - rDN}, \text{ im Beispiel}$$

$$\frac{100 (0,3323 - 0,3231)}{0,3323 - 0,3057} = 34,6 \%$$

Dies wären nun die Gesamtnaphtene nach völliger, nicht durchgeführter Hydrierung, von denen die aufhydrierten Aromaten in Abzug zu bringen sind. Die Anilinpunktdifferenz ist ein Maß für die Menge an Aromaten, d.h. wenn man 1° Anilinpunktdifferenz gleichsetzt $0,85 \%$ an aromatischen Ringen, so gilt:

$$\begin{aligned} \% \text{ aromatische Ringe} &= 0,85 \cdot 0,8 (A_i - AP), \text{ hier} \\ &0,85 \cdot 0,8 (117,5 - 102) = 10,5 \% \end{aligned}$$

Die Prozente an naphtenischen Ringen im tatsächlich vorliegenden Öl ergeben sich als Differenz der Naphtene im vollhydrierten Öl und der aromatischen Ringe, im Beispiel also $34,6 - 10,5 = 24,1 \%$ und die Prozente an paraffinischen Seitenketten ergeben sich als Rest auf 100% , also $100 - (24,1 + 10,5) = 65,4 \%$.

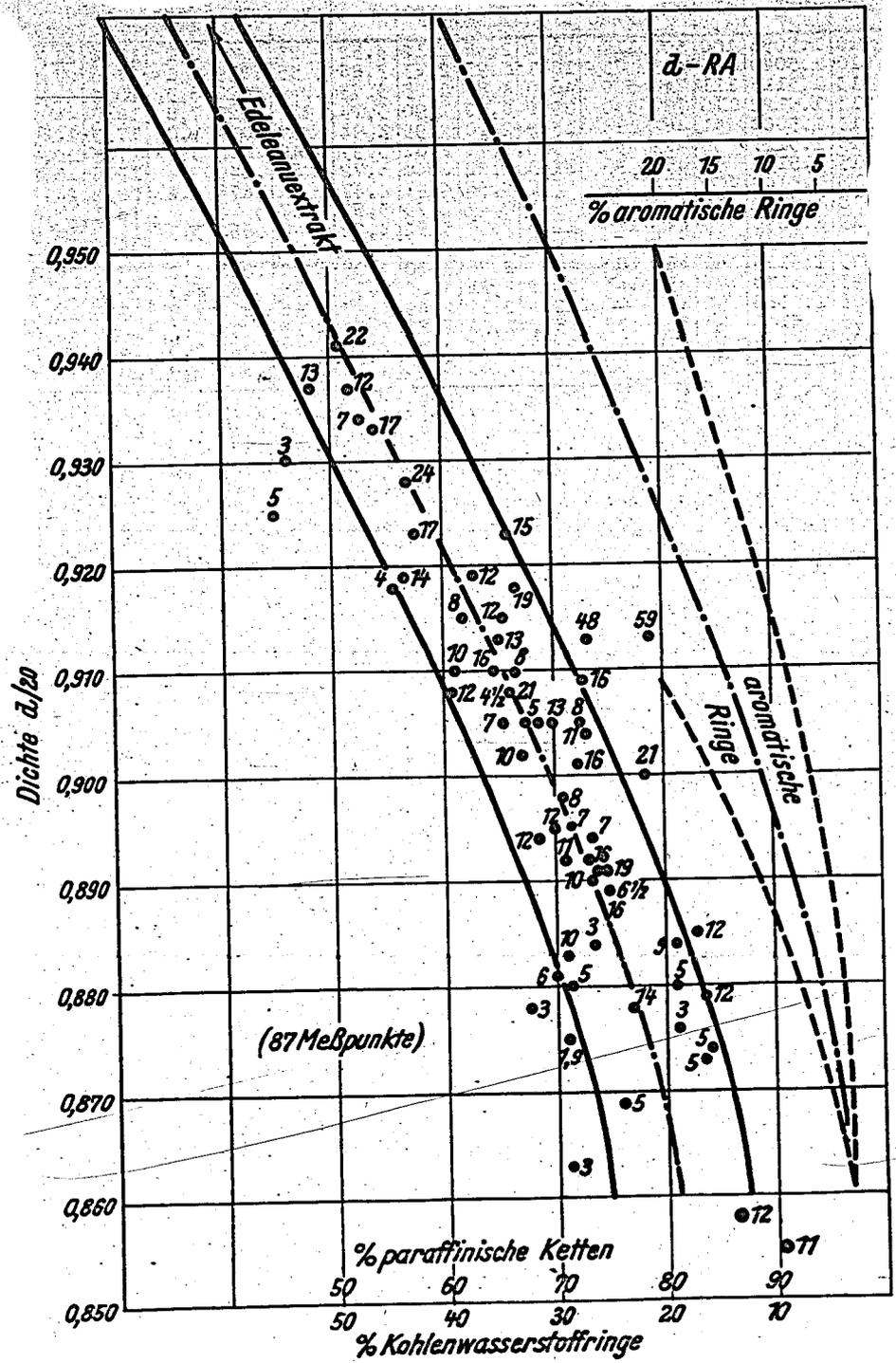
Verfasser hat nun eine ganze Reihe von Mineralschmierölraffinaten in ihrer Zusammensetzung nach der Flugter-Waterman-van Westen'schen "Ring-Analyse" berechnet, und das Ergebnis ist, geordnet nach steigendem spezifischen Gewicht, in den folgenden Zahlentafeln zusammengestellt. Die Nummer des Öles ist gleichzeitig die Dichte mal 10^3 .

d ²⁰	nd ²⁰	AP	mMG	Viskosität			Vph	m	Vl	VDK	Farbe Ostw.	% Ringe		% Ketten
				E/20	E/50	E100						aromat	napht	
r854	1.4740	116	500	35	6,7	1,79	1,97	3,61	+ 87	.778	5,2	5,4	9,9	84,7
855	1.4775	123	600	65	10,7	2,16	1,93	3,48	+ 90	.769		5,8	3,8	90,4
858	1.4790	122	702	75	12,1	2,30	1,94	3,46	+ 94	.775	5,0	10,5	3,0	86,5
863	1.4773	107	439	13	3,3	1,45	1,85	3,73	+ 80	.803	3,5	4,1	24,7	71,2
864	1.4795	110	408	21	4,8	1,65	1,72	3,52				2,4	16,5	81,1
865	1.4819	102	363	16	2,9	1,42	1,63	3,62	+ 91	.814	4,8	4,4	18,6	77,0
869	1.4797	107	414	22	5,2	1,72	1,55	3,36	+118	.799	5,1	3,5	20,3	76,2
873	1.4883	113	472	25	5,2	1,66	1,93	3,64	+ 93	.808	7,2	5,8	10,7	83,5
874	1.4869	110	472	26	5,3	1,67	1,94	3,64	+ 92	.808		7,7	8,9	83,4
875	1.4833	100	385	5	1,9		1,78	3,96			1,0	5,6	23,4	71,0
878	1.4867	122	750	178	23,4	3,22	2,04	3,41	+104	.790		11,5	9,3	79,2
878	1.4855	97	353	11	3,0	1,40	1,96	3,83	+ 50	.825	3,5	4,2	28,3	67,5
878	1.4867	119	662	89	13,9	2,48	1,93	3,42	+ 93	.800	6,2	9,2	13,9	76,9
878	1.4920	122	616	64	12,0	2,47	1,64	3,23	+111	.801	7,5	6,8	9,7	83,5
880	1.4908	109	448	22	4,7	1,60	1,96	3,69	+ 87	.818	6,8	6,8	12,4	80,8
880	1.4910	106	458	23	5,2	1,68	1,74	3,52	+ 94	.816		6,8	21,9	71,3
881	1.4874	105	439	33	6,4	1,79	1,96	3,61	+ 93	.814	5,4	6,1	23,6	70,3
882	1.4884	124	670	111	17,2	2,83	1,84	3,33		.798		5,4	15,0	79,6
883	1.4892	117	550	55	10,1	2,19	1,77	3,37	+104	.810	6,9	3,7	25,3	71,0
884	1.4928	93	413	15	3,3	1,42	2,37	3,98	+ 27	.834	4,3	14,3	12,3	73,4
884	1.4935	113	500	46	8,6	2,01	1,82	3,44	+ 99	.814	7,7	6,3	13,2	80,5
r886	1.4900	123	750	184	25,0	3,45	1,93	3,31	+ 97	.831	6,7	9,5	14,3	76,2
888	1.4880	83	332	11	2,7	1,33	2,78	4,18		.844	2,0	12,2	16,1	79,9
888	1.4940	78	304	5	1,9	1,23	2,00	4,04			4,9	13,3	23,4	63,3
890	1.4942	106	464	34	6,5	1,80	1,93	3,59	+ 95	.823		8,4	16,8	74,8
890	1.4923	113	486	63	10,0	2,06	2,11	3,61	+ 77	.821	3,8	3,7	23,0	73,3
891	1.4923	120	603	99	15,5	2,68	1,84	3,34	+ 98	.815	7,8	4,1	21,4	74,4
891	1.4917	122	611	140	18,9	2,75	2,07	3,47				3,1	23,1	73,8
892	1.4930	117	595	117	15,7	2,49	2,23	3,58			7,8	6,5	20,6	72,9
894	1.4940	109	580	118	16,4	2,60	2,07	3,50	+ 85	.816		10,2	23,5	66,3
894	1.4964	125	753	290	35,0	4,27	1,97	3,28	+ 95	.810	8,8	6,8	19,7	73,5
894	1.4958	111	528	87	12,1	2,15	2,38	3,73	+ 72	.828		5,8	25,6	68,6
895	1.4988	95	455	38	6,8	1,80	2,06	3,65	+ 87	.833	6,5	15,8	12,7	71,5
896	1.4950	102	496	77	11,3	2,15	2,18	3,63	+ 77	.824		10,5	24,1	65,4
898	1.5013	99	467	45	7,8	1,87	2,08	3,64	+ 82	.834	6,7	13,0	16,3	70,7
899	1.4980	102	482	75	11,5	2,17	2,10	3,57	+ 83	.831	7,5	10,2	22,2	67,6
r900	1.4993	110	532	110	15,5	2,54	2,10	3,52	+ 85	.828	8,1	8,3	19,3	72,4
r900	1.4980	103	490	73	12,0	2,30	2,02	3,52	+ 85	.825		9,9	23,0	67,1
900	1.5042	112	600	154	21,2	3,10	1,97	3,37	+ 94	.824	8,3	11,9	9,9	78,2
901	1.5052	109	558	122	16,4	2,55	2,22	3,58	+ 79	.830	8,3	11,6	16,2	72,2
904	1.5060	98	483	72	11,0	2,14	2,10	3,58	+ 80	.838	7,8	16,0	11,1	72,9
905	1.5089	88	441	43	7,7	1,87	2,04	3,63	+ 87	.844		21,2	6,3	72,5
905	1.5028	95	434	47	7,0	1,70	2,84	4,00	+ 39	.848	5,1	11,2	24,4	65,4
905	1.5089	88	441	43	7,7	1,87	2,04	3,62	+ 87	.844	7,7	21,2	6,3	72,5
905	1.5042	85	404	28	4,7	1,50	3,35	4,22	+ 1	.854	5,3	18,8	12,5	68,7
905	1.5038	95	500	83	12,9	2,35	2,00	3,47	+ 94	.827	7,8	18,2	12,0	69,8
905	1.5032	90	385	29	5,2	1,59	2,54	3,94	+ 47	.851	5,0	12,8	19,6	67,6
905	1.5009	103	468	83	12,5	2,25	2,11	3,56	+ 83	.838	7,8	8,4	21,3	70,3
908	1.5063	101	552	200	21,0	2,70	2,67	3,77	+ 58	.837	5,1	16,0	17,7	66,3
908	1.5084	82	400	24	4,6	1,54	2,47	3,94	+ 60	.856	5,0	20,7	13,5	65,8
908	1.5030	92	469	96	12	2,04	2,77	3,89	+ 47		5,0	16,3	23,1	60,6
908	1.5016	104	538	150	19,4	2,84	2,13	3,51	+ 88	.832		11,4	25,5	63,1
909	1.5000	89	448	80	10,3	1,94	2,83	3,93	+ 42	.848		14,3	31,5	54,2
909	1.5038	94	427	62	8,5	1,82	2,84	3,96	+ 43	.850	3,8	12,5	20,9	66,6
909	1.5084	102	507	123	15,5	2,40	2,42	3,69	+ 67	.837	8,3	13,9	13,4	72,7

d ²⁰	n _D ²⁰	AP	mmHg	Viskosität			Vph	m	Vl	VDK	Farbe Datw.	% Ringe		% Ketten
				E/20	E/50	E100						arom.	naphth.	
910	1.5056	100	507	117	16,0	2,56	2,12	3,52	+ 83	.841	8,1	13,6	21,7	64,7
910	1.5020	95	443	73	10,1	1,95	2,63	3,86	+ 55	.849	7,1	11,6	27,6	60,8
913	1.5116	111	740	500	48,0	4,80	2,25	3,43	?	.828	8,3	18,2	8,5	73,3
913	1.5122	118	780	540	59,0	6,50	1,90	3,15	?	.828	7,8	16,3	4,9	78,8
913	1.5084	91	462	114	13,2	2,10	2,95	3,94	+ 37	.851	5,8	17,3	17,5	65,2
915	1.5111	86	422	54	7,8	1,77	2,81	3,97	+ 46	.860	5,9	17,5	20,7	61,8
915	1.5105	94	463	93	12,5	2,20	2,40	3,72	+ 60	.848		15,6	18,8	65,6
918	1.5102	75	372	19	3,7	1,36	4,41	4,47		.876	4,2	20,2	24,2	55,6
918	1.5120	96	488	187	19,3	2,47	2,75	3,81	+ 37			15,5	17,8	66,7
919	1.5090	95	447	125	12,6	1,94	3,92	4,22	- 8	.862	3,9	12,3	24,9	62,8
923	1.5115	90	464	180	17	2,26	3,40	4,05	+ 12	.858	3,0	15,7	26,8	57,5
923	1.5170	87	454	143	15,3	2,21	3,00	3,94	+ 33	.861	6,7	20,8	13,4	65,8
923	1.5186	92	437	90	12,1	2,12	2,49	3,77	+ 66	.862	7,8	17,0	11,4	71,6
925	1.5125	76	352	35	5,2	1,52	3,81	4,30	- 13	.872	4,1	14,6	40,6	44,8
928	1.5135	93	474	315	23,5	2,45	4,22	4,20	- 13	.863	3,0	14,0	29,2	56,8
929	1.5168	77	384	49	6,8	1,63	3,48	4,19	+ 3	.882	5,9	20,5	22,8	56,7
s930	1.5158	58	300	12	2,8	1,34	2,73	4,16	- 90	.896	7,8	24,0	30,3	40,7
930	1.5165	75	382	45	6,9	1,70	2,85	4,00	+ 38	.881	4,8	20,0	29,2	50,8
933	1.5176	86	418	183	16,5	2,17	3,71	4,14	- 2	.867	6,0	15,2	31,0	53,8
934	1.5193	76	367	58	7,1	1,63	4,20	4,34	- 22	.889	5,0	18,7	28,0	52,7
934	1.5202	78	426	148	14,7	2,10	3,60	4,12	+ 9	.879	4,8	21,1	26,2	52,7
s935	1.5183	55	324	12	2,9	1,37	2,55	4,08	- 20	.902	9,7	28,2	30,1	37,7
935	1.5220	99	610	1510	83,0	5,40	3,22	3,84	?	.860	10	19,4	17,4	63,2
935	1.5188	78	410	100	11,1	1,90	3,55	4,13	+ 11	.883	4,5	20,0	27,9	52,1
936	1.5238	94	600	1200	78,0	5,60	2,84	3,68	?	.860	10	23,2	14,6	61,2
937	1.5208	80	409	132	13,3	2,01	3,58	4,13	+ 2	.884	5,2	17,3	34,5	48,2
s940	1.5200	60	323	13	3,0	1,37	2,46	4,04	- 11	.908	10	23,8	34,2	37,0
941	1.5180	87	453	253	22,0	2,57	3,28	3,99	+ 30	.882	5,8	15,0	34,4	50,6
952	1.5298	77	462	660	44,0	3,60	3,28	3,91	?	.889	7,8	24,1	30,0	48,9
953	1.5330	83	482	1400	73,0	4,70	3,55	3,97	?	.886	10	23,6	18,7	57,7
955	1.5340	82	486	2400	96,0	5,18	4,00	4,50	?	.887	10	24,5	18,8	56,7
H968	1.5380	- 8	286	8	2,0		?	?	?		4,5	65,0	30,6	4,4
1005	1.5693	+ 4	270	14	2,7		6,00	4,66	?	.988	10	60,2	12,0	27,8

Anmerkung: Die Merkzeichen vor der Dichteangabe bedeuten: r = Regeneratöl, s = natur-schwefelhaltige Toppöle, H = Harzöl-Raffinat, 1005 = Edeleanu-Extrakt. Die Öle der Dichtestufe 854 - 858 sind Syntheseeöle.

Wenn man diese Ergebnisse nun graphisch darstellt, wie dies in Schaubild d - RA geschehen ist, so befriedigt allenfalls der Zusammenhang zwischen Dichte und vH-paraffinische Ketten bzw. vH-Kohlenwasserstoffringe, nicht aber das angebliche Verhältnis der C - Ringe untereinander. Schließlich wäre es ja schon ein bedeutender Gewinn in der Erkenntnis um Kohlenwasserstofföle, wenn es gelänge, mit einiger Sicherheit das Verhältnis der zu Ringen zusammengesetzten C-Atome gegenüber den in Ketten gebundenen C-Atome anzugeben. Der Übersicht halber ist aus Schaubild d - RA Zahlentafel 6 entwickelt worden.



Ungefähre Abhängigkeit der chemischen Konstitution (v H aromatische Ringe, v H Kohlenwasserstoffringe (Aromaten + Naphtene), v H paraffinische Seitenketten) von der Dichte der

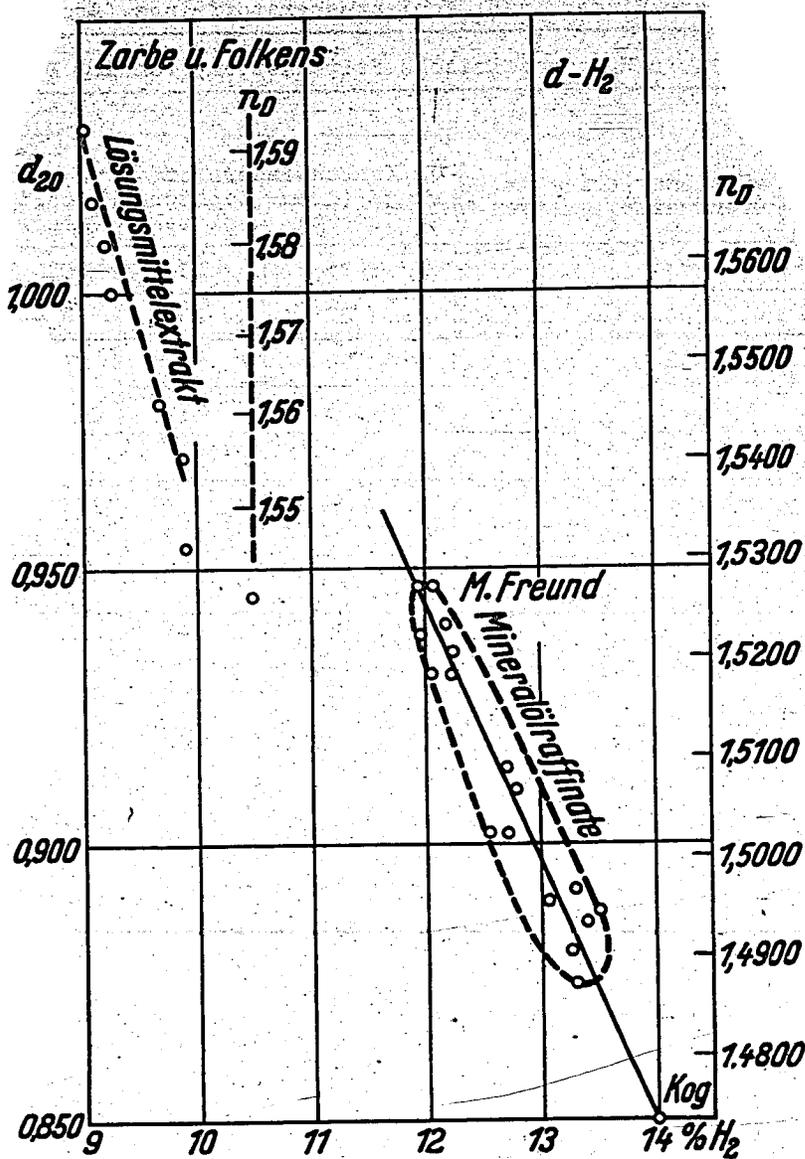
d/20	vH aromatische Ringe		vH Kohlenwasserstoff- ringe (Arom. +Naphtene)		vH paraffinische Seitenketten	
	Grenzwerte	Mittel	Grenzwerte	Mittel	Grenzwerte	Mittel
.860		3	12 - 25	19	88 - 75	81
.870	3 - 4	3,5	14 - 27	20,5	86 - 73	79,5
.880	4 - 8	6	17 - 29	23,5	83 - 71	76,5
.890	5 -11	8	20 - 33	27	80 - 67	73
.900	6 -15	11	24 - 36	30	76 - 64	70
.910	9 -21	13	28 - 41	34,5	72 - 59	65,5
.920		18	33 - 45	39	67 - 55	61
.930		22	37 - 50	44	63 - 50	56
.940		26	42 - 54	48	58 - 46	52
.950		30	46 - 59	53	54 - 41	47
1.00	(Edeleanu- Extrakt)	52		79		21

Gemittelt aus 87 "Ring-Analysen" n. Vlугter-Waterman-van Westen

Im Anschluß an den Versuch von Vlугter, Waterman und van Westen, die chemische Zusammensetzung von Mineralschmierölen durch den Prozentsatz an Kohlenwasserstoffketten und -ringen anzugeben, ist aufschlußreich, den Zusammenhang zwischen der Dichte von Mineralschmierölen und ihrem Wasserstoffgehalt bzw. ihrem C : H - Verhältnis kennenzulernen. M. Freund 9) hat sich der verdienstvollen Aufgabe unterzogen, von eindeutig in den Kennzahlen festgelegten Kohlenwasserstoff-Schmierölen der Erdölverarbeitung die Elementaranalyse durchzuführen und Zerbe u. Folkens 10) haben in ähnlicher Weise die Fraktionen eines Edeleanu-Spindelöl-Extraktes untersucht. Den beiden Arbeiten ist in Schaubild d - H₂ das Verhältnis von Dichte zu Wasserstoffgehalt dieser Mineralschmieröle entnommen. Leider ist bezüglich der Refraktion die wünschenswerte Übereinstimmung nicht herzustellen, doch läßt sich (nach Freund)

9) Petroleum 1935, Nr. 19

10) Brennstoffchemie 1935, 161



unverkennbar für die Schmierölraffinate der Erdölverarbeitung überschlägig zwischen Dichte und Wasserstoffgehalt folgendes Verhältnis angeben:

d/20	% H ₂	d/20	% H ₂	d/20	% H ₂
0,850	14,00	0,885	13,25	0,920	12,50
0,855	13,89	0,890	13,15	0,925	12,40
0,860	13,78	0,895	13,04	0,930	12,29
0,865	13,67	0,900	12,93	0,935	12,18
0,870	13,56	0,905	12,82	0,940	12,07
0,875	13,45	0,910	12,71	0,945	11,96
0,880	13,35	0,915	12,60	0,950	11,85

Ausgedrückt im Verhältnis Kohlenstoff- zu Wasserstoffatomzahl ergibt sich aus obiger Aufstellung der folgende Zusammenhang:

Dichte d/20	Verhältnis C : H	Bruttoformel C _n H _{2n} -
0,850	1 : 1,955	- 0,045·n
0,860	1 : 1,921	- 0,079·n
0,870	1 : 1,887	- 0,133·n
0,880	1 : 1,853	- 0,147·n
0,890	1 : 1,819	- 0,181·n
0,900	1 : 1,785	- 0,215·n
0,910	1 : 1,751	- 0,249·n
0,920	1 : 1,717	- 0,283·n
0,930	1 : 1,683	- 0,317·n
0,940	1 : 1,649	- 0,351·n
0,950	1 : 1,615	- 0,385·n

Unter dem Gesichtswinkel, daß die Dichte von Mineralschmierölen besonderer Ausdruck der chemischen Eigenart derselben ist, wurde auch versucht, bei diesen Ölen die Neigung, unter Sauerstoffeinfluß zu "altern" und dabei in verschiedenem Maße zu versäuern und Asphalt und Ölkohle im Selbstverschleiß auszubilden, zur Dichte in Beziehung zu bringen. Der Berichtersteller benutzte das vom HWA zum Studium empfohlene Verfahren der künstlichen Ölalterung nach Barnard, Rogers, Shoemaker u. Wilkin 11), die sogenannte "Indiana-Methode", derzufolge 300 ccm des zu untersuchenden Öles in einem geräumigen gläsernen Reaktionsgefäß von 50 cm Länge und 4,5 cm lichter Weite durch viele Stunden im Zylinderölbad auf 172 °C erhitzt und mit einem stündlichen Luftdurchsatz von 10 Litern behandelt werden.

Im Schaubild d - Alterung ist das Ergebnis der Behandlung von acht verschiedenen Ölen dargestellt. Die Öl-Nummern bezeichnen gleichzeitig die Dichte mal 10³ und das Fortschreiten der Ölveränderung wurde beobachtet an der Öleindickung durch Polymerisation (Viskosität E/50 und relative Viskositätssteigerung in % des Ausgangsöles), an der Versäuerung (NZ- und VZ) sowie an der Ausbildung von Asphalt und Ölkohle. Die zur Alterung nach der "Indiana-Methode" angesetzten Öle hatten folgende Kennzahlen:

Öl Nr. = $d_{20} \cdot 10^3$	Viskosität				Vph	m	VZ	Bemerkungen
	nD/20	E/20	E/50	E/100				
877	1.4815	30	5,9	1,72	2,06	3,70	—	Frischöl
881	1.4884	66	10,5	2,14	2,02	3,54	—	"
883	1.4896	107	15,4	2,51	2,12	3,52	—	Regenerat, 1. Güte
890		64	10,2	2,11	2,07	3,56	3,8	" , 2. Güte
891	1.4890	140	18,9	2,75	2,07	3,50	—	Frischöl
900		72	11	2,13	2,20	3,65	1,1	Regenerat, 2. Güte
915	1.5105	93	12,6	2,20	2,40	3,72	—	Frischöl
866	1.4778	260	29,6	3,80	2,20	3,48	—	Syntheseöl

Im Schaubild sind die Frischöle durch ausgezogene Kurven, die Regeneratöle durch gestrichelte Kurven und das Syntheseöl durch Punktlinie im Alterungsverlauf gekennzeichnet. Bei den Ölbezeichnungen mit der Beifügung "/02" wurde statt Luft mit Sauerstoff gealtert, und es ist offensichtlich, daß der Alterungsvorgang dadurch wesentlich beschleunigt wird. Bezüglich der Ölverdickung läßt sich ganz allgemein feststellen, daß die spezifisch leichten Öle derselben weit weniger unterliegen, als die spezifisch schwereren; eine Ausnahme macht nur das Syntheseöl, welches unter Sauerstoff-Einfluß ungemein stark eindickt (von 30E/50 auf 112E/50 bzw. 3,8 E/100 auf 8,2 E/100 im 40 h - Versuch) und gleichzeitig erheblich versäuert, ohne sich allerdings so nachhaltig wie die Öle der Erdölverarbeitung zu verfahren. Auffallend ist auch, daß das Syntheseöl - man kann schon sagen, trotz 40stündiger Sauerstoffmißhandlung - so gut wie keinen Asphalt und keine Ölkohle ausbildet, was offenbar bedeutet, daß diesem künstlichen Erzeugnis die Bausteine zur Asphalt- und Ölkohlebildung, die zyklischen Verbindungen, in hohem Maße fehlen. Die spezifisch leichten Mineralschmieröle der Erdölverarbeitung bilden selbst bei Sauerstoffbehandlung geringe Mengen Asphalt und Ölkohle, die indessen doch genügen, das Öl völlig zu schwärzen. Ein richtig bearbeitetes Schmierölregenerat (vgl. 883) unterscheidet sich auch in diesem Prüfverfahren in nichts von einem Neuöl und bringt es beispielsweise in einer 40 stündigen Versuchsdauer mit Luft nur auf 0,468 % Schlammabfänger (Asphalt + Ölkohle). Hingegen erlebt ein spezifisch schwereres Öl (915) nach 40stündiger Sauerstoffbehandlung einen völligen Zusammenbruch, in dem der Asphaltgehalt auf 16 %, der Ölkohlegehalt auf 4 % ansteigt, indessen sich das gleiche Öl gegenüber durchgesetzter Luft in seiner Konstitution zu behaupten vermag. Bei diesem Öl und Luftdurchsatz ist auch die Wirkung von 1 % Chromoleat versucht worden, welches angeblich als "Antioxydationsmittel" die Alterungsneigung von Mineralölen hemmen soll. Verfasser hat nun das Gegenteil der behaupteten Wirkung gefunden, nämlich verstärkte Versäuerung (nach 20 h: NZ = 1,6 und VZ = 7,5), sowie verstärkte Schlammabscheidung (nach 20 h: 0,310 %).

Das HWA hat als Richtlinie gegeben, daß brauchbare Motorenschmieröle nach 45stündiger Alterung mit Luft gemäß der "Indiana-Methode" nicht über 1 % Asphalt ausbilden sollen. Man ist nun versucht, diesen 45 h Versuchsquerschnitt zur Gegenüberstellung von Dichte (d/20) und Asphaltausbildung (% Asphalt bezogen auf die Öleinwaage) heranzuziehen. Eine Zusammenstellung und Ordnung mehrerer Ergebnisse ist in der folgenden Zahlentafel enthalten. Die beigeklammernten Abkürzungen bedeuten: (O₂) Sauerstoff-, statt Luftbehandlung, (FG) Zahlenwerte, mitgeteilt von der Forschungsgemeinschaft Deutscher Mineralölfirmer, Berlin-Teltow, (R) Regeneratöl, (S) Syntheseöl.

Dichte d/20 des Ausgangsöles	% Asphalt nach 45 h Indiana-Methode
0,855 (S)	0,000
0,877 (O ₂)	0,195
0,881	0,110
-ds. +10 % Asthrizin	0,920 (d/20 = 0,890)
0,883 (R)	0,525
0,883 (FG)	0,110
0,891 (O ₂)	0,285
0,896 (FG)	0,220
0,896	0,145
0,899	1,015
0,900 (R)	0,535
-ds. (R) (O ₂)	1,690
0,900 (FG)	0,110
0,900 (R)	0,575
0,900 (R, FG)	0,357
0,904 (FG)	2,050
0,908	0,405
0,908 (FG)	0,044
0,909 (FG)	0,450
0,913 (FG)	0,120
0,915	0,345

Wenn diese Zusammenstellung im allgemeinen auch eine Tendenz erkennen läßt, daß die Asphaltausbildung bei künstlicher Ölalterung mit der Dichte des behandelten Öles ansteigt, so sind doch die vermuteten zahlenmäßigen Zusammenhänge nicht vorhanden. Es mag sein, daß hier die Eigenschaft paraffinreicher Mineralschmieröle, beim Verschwelen unter Luftabschluß höhere Verkokungswerte (Conradson- bzw. Ramsbottom-Test) zu geben als spezifisch schwere Öle, das Bild irgendwie verwischt, und es sei nur darauf verwiesen, daß die Öle 881 und 891/O₂ sowie auch 877/O₂ als spezifisch leichte Öle bei künstlicher Alterung etwas höheren Ölkohle- als Asphaltenfall ergeben.

Damit erscheint nun eine Versuchsreihe als abgeschlossen, die veranschaulichen soll, in welchem Umfange die Kennzahlen, mit denen wir Mineralschmieröle heute beurteilen, gemäß der Zusammensetzung des Öles in ungefähren Grenzen voneinander abhängen. Die Möglichkeit der Kennzahlen-Gegenüberstellung ist damit bei weitem noch nicht erschöpft; so könnten besonders die Gegenüberstellungen Vph - AP, Vph - nD, Vph - RA, ferner m - AP, m - nD, m - RA und AP - nD, AP - RA u.a.m. von Interesse sein, doch würde deren Darstellung im Rahmen dieser Mitteilungen wohl zu weit führen.

Abschließend nur noch zwei Beobachtungen, die andeuten mögen, daß die Möglichkeiten der Kennzahlen-Auswertung bei Mineralschmierölen noch mannigfaltig sind.

Es ist bereits erwähnt worden, daß man anstelle des Anilins, Nitrobenzol, Phenol, Furfurol oder ein anderes geeignetes Selektiv-Lösungsmittel verwenden könnte, und in der folgenden Zahlaufstellung soll nun gezeigt werden, daß der "Nitrobenzolkpunkt" von Mineralschmierölen scheinbar doch einen gesetzmäßigen Tempe-

raturabstand vom "Anilinpunkt" hält. Diese Beobachtung wird zu Versuchen mit auswahlenden Lösungsmitteln, ihrer Wirkungsart und ihrem Wirkungswert anregen, sowie gestatten, den Begriff der "Selektivität" von Lösungsmitteln bzw. der Raffinierbarkeit von Mineralschmierölen klarer und eindeutiger zum Ausdruck zu bringen, als dies bisher möglich war.

$d/20 \cdot 10^3$	nD/20	E/50	Vph	Anilinpunkt °C	Nitrobenzolpunkt °C	Differenz AP-NP °C
874	1.4853	5,3	1,64.....	112,5	- 43,5	= 69
875	1.4866	2,8	1,84.....	96	- 33	= 63
875(S)	1.4805	45	1,80.....	134	- 84,5	= 49,5 (S)
879	1.4883	8,3	1,75.....	111	- 49,5	= 61,5
884	1.4895	12,1	1,63.....	116	- 54	= 62
884	1.4900	16,5	1,93.....	119,5	- 55,5	= 64,5
890	1.4925	16	1,80.....	117,5	- 54	= 63,5
890	1.4913	23,5	2,08.....	122,5	- 55,5	= 67
891	1.4925	19	1,93.....	122	- 62,5	= 59,5
893	1.4939	29,5	1,95.....	121	- 56	= 65
895	1.4966	34	1,90.....	124	- 60,5	= 63,5
902	1.4955	22	2,30.....	108	- 44,5	= 64,5
906	1.4980	22	2,45.....	112,5	- 51,5	= 61
918	1.5032	18	3,24.....	87,5	- 20,5	= 67
924	1.5106	16	3,30.....	88,5	- 27	= 61,5

Eine Beobachtung anderer Art wurde dahin angestellt, die Kennzahlenveränderung von Mineralschmierölen durch Zusatz von festem Paraffin zu verfolgen. Es ist ausführlich dargestellt worden, daß niedere Dichte, hoher Anilinpunkt, günstiges Zähigkeits-Temperaturverhalten u.a.m. Ausdruck eines besonders "paraffinischen" Charakters von Mineralschmierölen seien. Die einfache Überlegung sagt nun, daß festes Paraffin, ohne daß wir es als "reinen" oder gar "reinsten Schmierstoff" bezeichnen wollen, mit günstigen Kennzahlen kulminieren müßte und daß Paraffinzuschläge zu Schmierölen (abgesehen von ungünstiger Beeinflussung des Stockpunktes) die oben erwähnten Kennzahlen des Öles noch günstiger gestalten werden. Dies trifft tatsächlich zu, was die abschließende Zahlentafel veranschaulichen möge:

	E/20	E/50	E/60	E/70	E/80	E/90	E/100	Vph	m	Vi	AP
Öl Nr. 865	10,1	2,90	2,30	1,93	1,70	1,55	1,42	1,63	3,62	+ 91	101,5
Rumän. Paraffin 60/62	-	-	1,73	1,58	1,47	1,39	1,33	0,80	2,98	?	124
75 % Nr. 865 + 25 % Paraffin	-	2,55	2,09	1,81	1,62	1,49	1,40	1,28	3,40	+115	107
75 % Nr. 865 + 23,25 % Paraffin + 1,75 % Aluminiumstearat	-	5,30	3,65	2,70	2,16	1,84	1,64	2,14	3,76		

Die Zusammenstellung mit Aluminiumstearat wurde vorgenommen, um die Kristallisationsneigung des Paraffins zu hemmen; der Versuch ist sonst weiter ohne Interesse. Auffallend ist nur noch der hohe Anilinpunkt des festen Erdöl-Hartparaffins aus rumänischen Vorkommen, der besonders dann deutlich hervortritt, wenn man ihn mit dem von leichten Ölen vergleicht:

	Dichte d / 20	Visk. E/50	Anilin- punkt °C
Rumän. Paraffin 60/62	0,878	1,95 (interp.)	124
Pennsylv. Spindelöl	0,865	2,90	101,5
Spindelöl Solventraff.	0,875	2,80	96
Spindelöl "	0,878	2,95	97
Spindelöl "	0,863	3,30	107
Spindelöl Edeleanuraff.	0,888	2,68	82,5
Spindelöl handelsübl.	0,888	1,91	78
Spindelöl rumän.	0,918	3,68	75
Schwefelhält. Toppöl	0,935	2,92	54,5
Edeleanuextrakt	1,005	2,70	4

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß zwischen den Kennzahlen der Mineralschmieröle mit Bezug auf ihre Zusammensetzung als Kohlenwasserstoffgemische unverkennbare Zusammenhänge bestehen, die in gewissen Grenzen angegeben werden können. Es läßt sich darnach, aus einer Mehrzahl von Kennzahlen, die in schwankenden Grenzen einander mehr oder minder bedingen, auf die Art des Kohlenwasserstofföl-Gemisches schließen und es läßt sich mit den bereits gemachten Einschränkungen angeben, wie weit Moleküle mit langen Seitenketten gegenüber Ringkörpern mit kurzen Seitenketten in Mineralschmierölen vorherrschen. Es dürfte ziemlich sicher sein, daß es Mineralschmieröle ohne ringförmige Körper nicht gibt und selbst das feste Paraffin dürfte die letzteren noch enthalten, nur überwiegt hier entschieden der "paraffinische" Charakter entsprechend langer Seitenketten. Den Begriff der "Paraffinigkeit" (engl. "paraffinic") gleichzusetzen dem Schlagwort vom "reinen Schmierstoff" ist abwegig. Es war in vorstehender Arbeit lediglich von der Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffölgemischen die Rede und nicht von "Schmierfähigkeit", die wohl in erster Linie Ausdruck von Grenzflächenorientierung gewisser Ölbestandteile oder polarer Gruppen gegenüber Metallflächen sein dürfte. Die Erkenntnisse aus dieser Arbeit können also nicht ohne weiteres und vor allem ohne Anpassung an die Fälle der Praxis zur Gütebeurteilung von Mineralschmierölen herangezogen werden; es wäre demnach falsch, in der "Paraffinigkeit" der Mineralschmieröle einen Gütemaßstab von Ausschließlichkeitwert zu sehen. Von Maschinenölen in der Praxis wird einerseits Alterungsbeständigkeit verlangt, und diese ist zweifellos in Abhängigkeit vom "paraffinischen" Charakter des Öles; die Schmierfähigkeit aber, die ebenso erwünscht ist, und welche durch das Haftvermögen von Ölantellen an Metallflächen gekennzeichnet wird, muß in vielen Fällen erst durch künstliche Zusätze wie Fettöl, Fettsäure, Chlor- und Schwefelverbindungen, Trikresylphosphat, Phosphorsäureester des Rizinusöls u.a.m. besonders deutlich gemacht werden. Die Auswahl der Öle für die Praxis hat von Fall zu Fall zu entscheiden, welchen der beiden Grundeigenschaften des Öles, der Alterungsfestigkeit oder der Schmierfähigkeit der Vorzug für den jeweiligen Verwendungszweck zu geben ist. So falsch es demnach ist, Öle nur nach ihrem paraffinischen Charakter bewerten zu wollen, so falsch wäre es auch, Öle andererseits nur nach ihrer Schmierfähigkeit oder Filmfestigkeit an Metallflächen zu bewerten. Das richtige Güteurteil für die vielen Fälle der praktischen Anwendung von Schmierölen ist erst durch vernünftiges Abschätzen der beiden Grundeigenschaften gegeneinander möglich.

(Mitgeteilt aus dem Institut für Chemische Technologie und Versuchslaboratorium für Mineralöle, Prof. Dr.-Ing. A.W. Schmidt, Technische Hochschule, München.)