

B. Weitere Untersuchung über den Verlauf der Indiana-

Oxydation von synthetischem BP-Oel TL 3659, E 50 =

10⁺); Erforschung der Art und Eigenschaften der

gebildeten Oxydationserzeugnisse.

C. Auffinden geeigneter Zusätze zur Erhöhung der Alterungs-

beständigkeit bei synthetischen Schmierölen:

1) Zusetzen von Hemmstoffen;

2) Vermischen mit verschiedenen Aromaten und Naphthenen.

A. UNTERSUCHUNG ÜBER DAS VERHALTEN EINIGER ÖLE UND SYNTHETISCHERERZEUGNISSE WÄHREND DES INDIANA-VERSUCHES UND WÄHREND DER VERSEIFUNG DER OXYDATIONSERZEUGNISSE

TISCHERERZEUGNISSE WÄHREND DES INDIANA-VERSUCHES UND WÄHREND DER VERSEIFUNG DER OXYDATIONSERZEUGNISSE

REND DER VERSEIFUNG DER OXYDATIONSERZEUGNISSE

Untersuchte Erzeugnisse:

a) Ein Markenöl von vorwiegend paraffinischem Charakter:

Double Shell (Pennaoel);

b) als maßgebliches Öl vorwiegend aromatischer Natur:

⁺) Wir sprechen stets von dem Öl, das durch eine Nachbehandlung mit Terrana (Amsterdam TMC 6623) raffiniert wurde.

Balik Papan schweres Schmieroel E 50 = 14 aus BP-

Filteroel "C", TL 4059;

- c) als synthetisches Oel: das synthetische BP-Oel, das zur Zeit der Untersuchung als maßgeblich anzusehen war.
- d) als hoch verzweigtes synthetisches Erzeugnis paraffinischer Art: Polyisobuten;
- e) als leicht verzweigtes synthetisches Erzeugnis paraffinischer Art: Polyceten;
- f) als synthetisches Erzeugnis aromatischer Art mit kurzen paraffinischen Seitenketten (SO_2 -Aromaten): diskundäres Butylnaphthalin;
- g) als entsprechendes synthetisches Erzeugnis naphthenischer Art: diskundäres Butyldecalin.

Aus den nachstehend angeführten Gründen hatten wir die ursprüngliche Absicht, Analoge und Untersuchungen eines handelsüblichen Markenöles vorwiegend naphthenischer Art und eines synthetischen Erzeugnisses aroma-

tischer Art mit langen paraffinischen Seitenketten
(SO₃-Aromaten) oder dem entsprechenden Naphthen
aufzunehmen.

Ein Destillat aus Miri-Rohoel TL 2356 wies
nicht mehr als 65 % mit Schwefelsäure extrahierbarer Masse
auf und bestand nach der Waterman-Analyse aus:

43 % aromatischen Ringen,

27 % naphthenischen Ringen,

30 % paraffinischen Radikalen,

so daß es weit davon entfernt war, vorwiegend naphthenische
Art aufzuzeigen, wobei das nach der Oxydation mit Schwefel-
säure zurückbleibende Oel nicht länger als handelsübliches
Oel betrachtet werden kann. Der mit Schwefelsäure nicht
zu oxydierende Teil wurde jedoch in Bezug auf seine
Wirkung auf die Verbesserung der Alterungsbeständigkeit,
wenn er synthetischem Oel zugesetzt wurde, untersucht
(siehe Absatz C, Teil 2 (6, 7)).

Des weiteren stellt sich bei der Herstellung

von Dicetylnaphthalin, das als bezeichnend für SO_3^- -Aromaten beabsichtigt war, Schwierigkeiten heraus. Die hergestellte Menge reichte nur aus zur Untersuchung des Erzeugnisses als Zusatz zu synthetischem Oel. Das Erzeugnis als solches wurde keinem Oxydationsversuch unterworfen, ferner wurde es nicht für die Herstellung der entsprechenden Naphthene hydriert.

Die folgenden Gegenstände werden nacheinander besprochen:

- 1) Die von uns ausgeführten Indiana-Versuche.
- 2) Die in den Indiana-Versuchen der Oele und synthetischen Erzeugnisse, die unter c, d, e und f aufgeführt wurden, erzielten Verseifungs- und Oxydationserzeugnisse.

1. Indiana-Versuche

In einer ganzen Reihe von Fällen wurden Versuche unternommen als Zusatz zu den eigentlichen Oxydationsversuchen, und zwar unter genau den gleichen Bedingungen

wie beim Indiana-Versuch, bei denen aber anstelle von Luft entsprechende Mengen sauerstofffreien Stickstoffes durch das Oel hindurchgeleitet wurden. Diese "Stickstoffversuche" wurden ausgeführt, um einen Eindruck von der Größe des "Destillateffekts" zu erhalten. Durch Anwendung der leichten Korrektur, die durch diesen Destillations-effekt erforderlich wird an den Veränderungen, die durch den Versuch selbst eintreten, wird der tatsächliche Oxydationseffekt erzielt.

Ergebnisse

a) Indiana-Versuch Double Shell (Pennaoel), siehe Aufstellung 1. Stickstoffversuch dieses Oeles siehe Aufstellung 2.

b) Indiana-Versuch Balik Papan schweres Schmieroel, E 50 = 14, siehe Aufstellung 3.

Stickstoffversuch dieses Oeles siehe Aufstellung 4.

c) Indiana-Versuche Balik Papan synthetisches Oel TL 3659, E 50 = 10, siehe Aufstellung 5.

Stickstoffversuch dieses Oeles siehe Aufstellung 6.

d) Indiana-Versuch Polyisobuten, siehe Aufstellung 7.

Stickstoffversuch, siehe Aufstellung 8.

e) Indiana-Versuch Polyceten, siehe Aufstellung 9.

Stickstoffversuch, siehe Aufstellung 10.

f) Indiana-Versuch disekundäres Butylnaphthalin, siehe Aufstellung 11.

Stickstoffversuch, siehe Aufstellung 12.

g) Indiana-Versuch disekundäres Butyldecalin, siehe Aufstellung 13.

Mit diesem Erzeugnis wurde kein Stickstoffversuch ausgeführt.

Die Ergebnisse, die nach Einblasen über 216 Stunden im Indiana-Versuch und in den entsprechenden Stickstoffversuchen erzielt wurden, sind in Aufstellung 14 zusammengefaßt.

Besprechung

Die Zunahme der Viskosität bei synthetischem

Öl während der Oxydation gibt nur sehr unzureichende Prüfwerte. Das ist hauptsächlich zurückzuführen auf die Schnelligkeit, mit der die Viskosität nach etwa 200 Std. zunimmt; diese Zeitspanne ist zufällig ungefähr die Zeit, nach der die endgültige Viskositätsbestimmung vorgenommen wurde. Leichte Schwankungen in den Versuchsbedingungen können demzufolge einen großen Einfluß ausüben.

Die Neigung zur Schlamm Bildung (wenn sie auch sehr gering ist), die bei synthetischem Öl im Gegensatz zu Polyisobuten und Polyceten auftrat, ist wahrscheinlich auf die Tatsache zurückzuführen, daß einige ringförmige Bestandteile, wie z.B. Aromaten (siehe Aufstellung 24) vorhanden sind.

Das paraffinische Double Shell, das eine fast genau so große Viskosität wie das synthetische Öl hatte, zeigte während der Oxydation eine ähnliche Zunahme des Säure- und Verseifungswertes wie die Polymerisationsoele, aber die Schlamm Bildung war wesentlich stärker, und die

Zunahme der Viskosität war außerordentlich hoch, besonders nach verlängerter Oxydation. Man neigt dazu, aus dieser Tatsache zu schließen, daß eine immerhin erhebliche Zunahme der Viskosität während des Indiana-Versuches noch nicht bedeutet, daß ein Öl in der Praxis weniger Alterungsbeständigkeit aufweist.

Die Zunahme im Säurewert, genau so wie die Zunahme des Verseifungswertes, schwankt für die verschiedenen Polymerisatoele nur wenig. Was die Zunahme der Viskosität anbelangt, so ist synthetisches Öl schwer mit den viskosen Isobuten- und Cetenpolymerisaten zu vergleichen; dennoch muß gesagt werden, daß das Verhalten des Polyceten in dieser Beziehung schlechter ist als das des Polyisobuten.

Disekundäres Butylnaphthalin jedoch verhält sich im Indiana-Versuch vollkommen andersartig. Sowohl Säurewert als auch Verseifungswert bleiben für längere Zeit offensichtlich niedrig und zeigen dann plötzlich erhebliche Zunahme. Die verhältnismäßige Viskositätszunahme

zeigt einen ähnlichen Verlauf. Demzufolge ist dort eine lange latente Periode vorhanden, während die Schlammbildung jedoch langsam zunimmt. Dennoch würde es nicht richtig sein, anzunehmen, daß die große Viskositätszunahme, Säure- und Verseifungswertsteigerung erst dann beginnt, wenn die Aromaten durch die Oxydation völlig entfernt sind; denn das Enderzeugnis besteht im weiten Umfange aus unveränderten Dibutyl-naphthalinen nach Entfernung des Schlammes, der sich auf etwa 20 % beläuft. Auch in dieser Hinsicht besteht ein Gegensatz zu dem Verhalten eines, sagen wir, BP-synthetischen Oeles, das uns den Eindruck hinterließ, als sei es während der Oxydation fast gleichmäßig beeinflußt worden.

Disekundäres Butyl-decalin vereinigt die schlechten Eigenschaften des Polycetens und Dibutyl-naphthalins: während Säure- und Verseifungswert meistens ohne jede latente Periode annähernd auf den doppelten Wert ansteigen wie bei Polyceten, wird ebenfalls ein

Schlamm gebildet, der ein derart großes Vakuum aufweist, daß es unmöglich ist, die Viskositätsbestimmung innerhalb kurzer Zeit vorzunehmen.

Die Schlammbildung und der damit Hand in Hand gehende Viskositätsanstieg war sogar größer als bei aromatischem B.P. schwerem Schmieröl, wenn auch die Zunahme im Säure- und Verseifungswert einen Zwischenwert von Dibutyl-naphthalin und Dibutyl-decalin darstellen.

Auf Grund dieser Tatsachen machten wir den offensichtlich naheliegenden Versuch, Mischungen mit einer höheren Alterungsbeständigkeit zu erzielen, durch Vermischen von Polymerisatöl mit Aromaten (siehe Abschnitt C, Teil 2).

2. Verseifungsversuche

Sie wurden mit Oxydationserzeugnissen von BP synthetischem Öl, Polyisobuten, Polyceten und disekundärem Butyl-naphthalin angestellt.

Verfahren

Die Verseifung wurde mit methylalkoholischer Lauge durchgeführt. Die oxydierten Polymerisate wurden nacheinander mit Methanol gewaschen, dann mit alkalischem und schließlich mit neutralem Wasser. Das Methanol wurde aus der kombinierten methylalkoholischen und wasserhaltigen Verseifungs- und der Waschflüssigkeit verdampft und in der Zwischenzeit durch Wasser ersetzt. Während des Verfahrens schied bei dem synthetischen Oel und dem Polyisobuten etwas mehr Oel aus; Polyceten hatte keine unverseifbaren Oxydationserzeugnisse, die in Methanol löslich sind, ergeben.

Das oxydierte Dibutylnaphthalin löste sich vollkommen in methylalkoholischer Lauge, mit Ausnahme eines Schlammes S, der durch Filtrierung entfernt wurde und der in einem Teil aufgespalten wurde, der leicht löslich war (S1), und einen anderen Teil, der praktisch unlöslich war in Chloroform (S_m). Das Methanol wurde im Vakuum aus dem Filtrat abgedampft, bei welcher Arbeit ein wenig mehr Schlamm abgeschieden wurde, der vollkommen in Chloroform löslich war und mit S1 vereinigt wurde. Das Oel wurde dann mit alkalischem und neutralen Wasser nacheinander gewaschen, um die Seife zu entfernen.

In allen diesen Fällen wurde der Überschuß an Schwefelsäure zu der wasserhaltigen Seifenlösung, die zuletzt anfiel, hinzugefügt und die freiwerdende Säure mit Pentan extrahiert. Während dieser Extraktion wurde stets eine Zwischenschicht von Säureharz, das in Aceton und Chloroform löslich ist, abgeschieden. Mengenmäßig schwankte dieser Anteil erheblich, wie aus den unten angeführten Zahlen hervorgeht: Bei Dibutylnaphthalin war er sehr groß, bei den Polymerisatoelen sehr gering, besonders aber bei Polyceten und synthetischem Oel.

Bei synthetischem Oel + Dibutylnaphthalin wurde die extrahierte, wasserhaltige Flüssigkeit einer weiteren Extraktion unterzogen, und zwar jetzt vermittelst Äther (in dem die Säuren sich leichter als in Pentan lösen), und in jedem Falle wurden die flüchtigen Säuren zuletzt überdestilliert aus der extrahierten Wasserschicht. Der mengenmäßige Anteil dieser Säuren war stets sehr gering. Wir konnten keine wahrscheinlich wasserlöslichen, nicht

extrahierbaren, nicht flüchtigen Säuren feststellen, wobei auch Kohlensäure, wenn sie während der Verseifung abgespalten sein sollte, verlorenght.

Ergebnisse der Versuche

Wir verweisen auf die Aufstellungen 15 bis einschließlich 20.

Besprechung

Wir betrachten zuerst einmal Aufstellung 15:

Die Verseifung von BP synthetischem Oel. In diesem Falle stimmt das Materialgleichgewicht gut, und das Oel ist praktisch vollkommen von allen verseifbaren Bestandteilen befreit worden; die Zahlen setzen uns in die Lage, durch Berechnung festzustellen, welche Vorgänge während der Verseifung stattgefunden haben.

Zu diesem Zweck wurde die Anzahl an mg KOH berechnet, die für die Neutralisation, die Verseifung

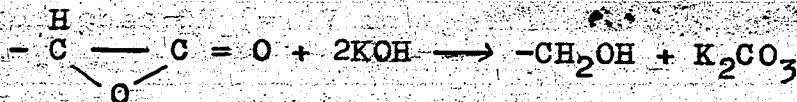
von 100 g oxydierten Oeles oder der aus diesem anfallenden Erzeugnisse benötigt wurde, dadurch, daß die Gewichte der in Frage kommenden Fraktionen mit ihrer Säure-, Ester- oder Verseifungszahl multipliziert wurden. Die Werte sind in Aufstellung 16 aufgeführt.

Wie zu erwarten war, wurde durch die Verseifung die Säure frei; die verseifte Menge ist jedoch erheblich größer als der gleiche Wert für die Zunahme an freien Säuren. Nicht weniger als 1623 g KOH pro 100 g oxydierten Oeles wurden für die Verseifung dieses Oeles verbraucht, ohne daß es möglich war, die dieser Menge entsprechenden Säuren zu isolieren. Wir brachten dies mit einer anderen Ungewöhnlichkeit in Zusammenhang: Die Zunahme der freien COOH-Gruppen durch die Verseifung und das darüberhinaus sich ergebende Isolieren der Säuren entspricht 1143 g KOH, d.h. also 347 mg OH. Bei den Anhydrieden ist dies in derselben Zeit die gesamte Zunahme an freiem OH; bei den Laktone und Estern ist die Zunahme an freiem OH

(saurer und alkoholischer Art) selbstverständlich zweimal so groß. Die höchste Zunahme kann daher 694 mg sein. Wenn wir jedoch die Gewichte der aus 100 g oxydierten Oeles ~~erzielten~~ Produkte mit den entsprechenden OH-Anteilen multiplizieren, die nach dem Zerewitinoff-Verfahren gefunden werden, und die Ergebnisse zusammenzählen, dann stellt sich die Zunahme als 895 mg heraus (siehe Aufstellung 17, Zeile "Gesamt").

Eine Kombination dieser beiden Vorgänge gab Veranlassung zu der Mutmaßung, daß OH-freie Gruppen verseift wurden, wobei KOH für Gruppen mit alkoholischem OH verbraucht wurden, ohne daß sich eine Säure bildete, die auf irgendeine Art und Weise zurückgewonnen wurde.

Eine mögliche Reaktion kann sein:



(die Verseifung des Laktons einer α Oxysäure, wobei CO_2 abgespalten ist); CO_2 geht in unseren Versuchen während

der Versäuerung der alkalischen Lösungen verloren, wie oben ausgeführt wurde. Wir konnten tatsächlich beweisen, daß durch Hinzufügung der Seifenlösung, die sich aus einer Verseifung mit karbonatfreier Lauge ergab, und nachfolgender Ansammlung der entstehenden Gase in der Barytwasserlösung erhebliche CO_2 -Mengen frei wurden. Das stimmt mit unserer Annahme vollkommen überein. Die Erzeugnisse, die CO_2 während der Verseifung abspalten, werden mit dem Namen "Speziallaktone" im Gegensatz zu den "Normallaktone" bezeichnet, die während der Verseifung in Oxysäuren übergehen und unter denen wir im allgemeinen auch die Ester verstehen. Unsere Annahme erweist sich auch quantitativ als anwendbar: Während der Verseifung der Speziallaktone werden 2 KOH (= 112 mg) verbraucht und 1 alkoholisches OH (= 17 mg) gebildet. Der Sonderverbrauch von 1623 mg KOH, auf den wir vorher Bezug nahmen, entspricht der Bildung von 247 mg OH. Demzufolge werden während der Verseifung von Anhydrieden und normalen Laktone nur

$895 - 247 = 648$ mg OH gebildet. 347 mg davon sind als
 COOH (siehe oben) gebildet und daher 301 mg in Form von
 alkoholischem OH. Es kann daher angenommen werden, daß
 auch 301 mg Karboxyl-OH durch die Verseifung von (Normal-)
 Laktone gebildet werden, 46 mg Karboxyl-OH durch die
 Verseifung von Anhydrieten. Deshalb ist nur eine Anhydried-
 bindung auf je 13 Ester- oder (Normal-) Laktonebindungen
 vorhanden.

Die Hydroxylzusammenstellung des oxydierten
 Oeles und der sich ergebenden Erzeugnisse wird nun wie
 folgt berechnet:

mg OH, vorhanden als COOH,	: Gewicht . Säurewert .	$\frac{17}{56}$
mg OH, latent als COOH,	: Gewicht . Esterwert .	$\frac{17}{56}$,
	verteilt im Verhältnis 1:6,5	
	auf Anhydriete und Normallaktone	

mg OH, vorhanden als
 alkoholisches OH, : Gesamtmenge vorhandenen OH
 (siehe oben) minus OH, vor-
 handen als COOH

mg OH, latent als
 alkoholisches OH, : gleich OH, latent als COOH
 in Normallaktone

Auf diese Weise haben wir das Hydroxylgleichgewicht während der gesamten Arbeiten gefunden (siehe Aufstellung 17).

Die in Pentan löslichen Säuren, die bei weitem die Mehrheit aller Säuren bilden, stellten sich sowohl als aus Kohlen- als auch Oxysäuren bestehend heraus. Das Verhältnis zwischen den insgesamt freien OH-Gruppen und den freien Karboxyl-OH-Gruppen ist $\frac{699}{502} =$ etwa 1,4. Es scheint jedoch unzulässig, aus dem durchschnittlichen Molekulargewicht dieser Säuren auf die Anzahl der COOH- (und OH-) Gruppen pro Molekular Rückschlüsse zu ziehen; denn auf Grund der Anwesenheit von Oxysäuren ist es möglich, daß die Kondensation während der Bestimmung des Molekulargewichtes (Erwärmung mit Naphthalin) erfolgt, die während der Festlegung des Säurewertes (niedrige Temperatur) und des Verseifungswertes (alkalisches Medium) nicht eintreten kann. Das gefundene Molekulargewicht kann daher zu hoch sein.

Das ist wahrscheinlich nicht der Fall bei den

aus Äther zurückgewonnenen Säuren, bei denen das OH praktisch ausschließlich aus Carboxyl-OH war. Die Anzahl der COOH-Gruppen (OH-Gruppen im anderen Fall) je Molekül dieser Säuren scheint etwas über 2 zu liegen; es sind daher hauptsächlich bikarbonische Säuren.

Die Rückschlüsse, die aus den Ergebnissen für die Verseifung oxydierten Polyisobutens und Polycetens zu ziehen sind, die in den Aufstellungen 18 und 19 gegeben werden, sind nicht ganz so zuverlässig, weil das Materialgleichgewicht nicht stimmt. Des weiteren ist der Verseifungswert des verseiften Oeles nicht auf Null zurückgeführt

(auf Grund der während des Waschens eintretenden Hydrolyse, trotz der Tatsache, daß alkalisches Wasser verwandt wurde).

Die dunkle Farbe der Oele macht die Bestimmung der Verseifungswerte äußerst ungenau. Die Ausbeute an in Pentan löslichen Säuren schwankte so stark, daß es unzulässig erscheint, hieraus alle Einwände entkräftigende Schlußfolgerungen aus den Unterschieden zwischen den für

die Säuren gefundenen Angaben zu ziehen. Die Anzahl der OH- und COOH-Gruppen pro Molekül ist jetzt auch festgelegt worden, wenn auch diese Werte etwas zu hoch sein mögen, da das gefundene Molekulargewicht vielleicht zu hoch ist (siehe oben).

Die Viskosität der oxydierten Polymerisatoele scheint im allgemeinen eher etwas höher zu sein, als durch die Verseifung etwas herabgemindert zu werden. Das trifft umso mehr zu, je viskoser die Oele sind. Es ist auch klar, daß Viskosität und durchschnittliches Molekulargewicht unter keinen Umständen gegenseitige Beziehungen aufweisen (siehe auch Abschnitt B), und daß in dieser Beziehung zwischen den drei Polymerisatoelen große Unterschiede auftreten. Tatsächlich ist dieser Unterschied, wenn er auch durch die Oxydation beeinflusst wird, durch diese nicht aufgehoben, sondern entstammt den Unterschieden in der Molekularstruktur (Ausmaß der Verzweigung der Ringbildung) und den Schwankungen im Molekulargewicht der ursprünglichen Polymerisations-

erzeugnisse. Eine besonders gründliche Untersuchung wäre nötig, um klaren Einblick in diese Vorgänge zu erhalten.

Schließlich weisen oxydierte Polymerisationsoele, die frei von Säuren und verseifbaren Bestandteilen sind, wesentlich ab von den analogen Endprodukten der Behandlung, die auf disekundäres Butylnaphthalin angewandt werden.

Wenn auch die ersteren neben einigen Hydroxylgruppen auch Sauerstoff in anderen Formen nach der Elementaranalyse (Äther, Ketone usw., siehe Abschnitt B) enthalten, ja in anderer Beziehung große Unterschiede von dem ursprünglichen Produkt aufweisen, haben wir einen großen Anteil von

Dibutylnaphthalin in unveränderter Form gemäß den Konstanten zurückgewonnen. Die in Methanol unlösliche Schlammmenge entspricht derjenigen, die im Indiana-Versuch vor der Verseifung festgestellt wurde. Infolge ihres hohen Molekulargewichtes und des großen Unterschiedes zwischen dem Verseifungs- und dem Säurewert weicht sie ab von dem Schlamm, der erzielt wird, wenn der in Methanol lösliche

Anteil aufgearbeitet wird (Extraktion der Säurewasser-
schicht mit Pentan).

Andererseits scheint der letzterwähnte Schlamm
sehr ähnlich demjenigen, der bei den Polymerisatoelen
anfällt, mit Ausnahme der Tatsache, daß bei letzterem
die Menge wesentlich geringer ist. Es ist auch eine auf-
fällige Ähnlichkeit zwischen den bei synthetischem Oel
und Dibutyl-naphthalin durch Extraktion mit Äther erzielten
Säuren vorhanden; die aus der Lösung mit Pentan erhaltenen
Säuren schwanken nicht sehr stark, obgleich die gebildete
Menge bei Dibutyl-naphthalin sehr gering ist.

B. WEITERE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE INDIANA-OXYDATIONSVERSUCHE
VON BP SYNTHETISCHEM OEL TL 3659; E 50 - 10

Zur Durchführung genauer Untersuchungen über
die Oxydation von BP synthetischem Oel stellten wir
quantitative Indiana-Versuche an (d.h. wir kondensierten
das Oxydationsdestillat vollkommen, wogen und analysierten