

Beiträge zur Kenntnis der Verschlammung von Transformatorenölen



Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der Würde eines Doktors
der technischen Wissenschaften
genehmigte
Promotionsarbeit

Vorgelegt von
Rudolf Schlaepfer, Dipl. Ing.-Chemiker
aus **Rehetobel** (Appenzell A.-Rh.)

No. 396

Referent: Herr Prof. Dr. E. Bosshard
Korreferent: Herr Prof. Dr. P. Schläpfer

1925

Druck von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.
Spezialdruckerei für Dissertationen

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im September 1922 begonnen und im November 1924 zu Ende geführt. Die experimentellen Untersuchungen wurden in den Laboratorien der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. P. Schläpfer, Direktor der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe, der die Arbeit anregte und leitete, möchte ich an dieser Stelle für sein großes Interesse und seine wertvollen Ratschläge meinen wärmsten Dank aussprechen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Einleitung	1
B. Theoretischer Teil	2
I. Die Zusammensetzung der Mineralöle	2
II. Über die Oxydation aliphatischer Erdölkohlenwasserstoffe	3
III. Über die Oxydation cyclischer Erdölkohlenwasserstoffe	5
IV. Über die schwefelhaltigen Erdölkohlenwasserstoffe	8
V. Über die Asphaltbildung in Erdölen	9
VI. Über die Wirkung von Metallen, Metallsalzen und Metallseifen auf den Verlauf der Oxydation von Erdölen	9
VII. Zusammenfassung des theoretischen Teils	10
C. Experimenteller Teil	14
I. Oxydationserscheinungen beim Blasen der Öle mit Sauerstoff oder Luft	14
1. Apparat und Ausführung der Oxydation	14
2. Die Auswertung der nach den bisherigen Blasmethoden erhaltenen Resultate	17
3. Aufarbeitung und Untersuchung der oxydierten Ölproben	18
4. Charakterisierung und Benennung der für die vergleichende Untersuchung verwendeten Öle	20
5. Oxydierbarkeit verschiedener Öle	25
a) Oxydationserscheinungen bei verschiedenen Temperaturen	25
b) Oxydationserscheinungen bei konstant gehaltener Temperatur	36
c) Beziehungen zwischen Raffinationsgrad und Oxydierbarkeit	40
6. Charakterisierung einiger gebildeter Schlämme	48
II. Oxydationserscheinungen durch Erhitzen der Öle an der Luft, Dauerprüfmethoden	53
1. Erhitzung der Öle in den Versuchszellen	54
2. Erhitzung der Öle in Kupferbechern (angelehnt an die BBC-Methode)	62
3. Erhitzen der Öle in Glasbechern bei 140° C während 168 Stunden	64
4. Erhitzen der Öle in Glasbechern bei 120° C während 168 Stunden	65
5. Vergleich der bei den einzelnen Prüfmethoden erhaltenen Resultate	66
III. Über die Ausflockung des Schlammes in oxydierten Ölen	69
IV. Über die Veränderung der Oxydierbarkeit von Ölen durch Methylalkohol und Acetonbehandlung	73
V. Auswahl der Prüfmethoden für Transformatorenöle	74
D. Zusammenfassung	75

A. Einleitung.

Gewisse Mineralölsorten haben in den letzten Jahren mit der fortschreitenden Entwicklung der Elektrizitätsindustrie immer größere Verwendung als Isoleröle für Transformatoren gefunden an Stelle der früher gebrauchten Harzöle. Man hatte bald erkannt, daß sich nicht alle Öle gleich gut hierfür eignen und deshalb wurden von verschiedenen Verbänden sogenannte Lieferungsbedingungen aufgestellt. Ich erwähne hier z. B.: den „British Standard“ 1913; die Lieferungsbedingungen der Union des Syndicats d'Electricité, Frankreich 1920; die Lieferungsbedingungen des Norske Elektricitetsverkers Forening 1923; die Lieferungsbedingungen der Vereinigung der Elektrizitätswerke, Deutschland 1912, revidiert 1923 und die Lieferungsbedingungen des Comitato Electrotecnico Italiano 1924.

Alle diese Lieferungsbedingungen enthalten u. a. Prüfungsvorschriften, die dazu dienen sollen, die Öle auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen oxydative Einflüsse zu untersuchen, denn die Verschlämmung und Versäuerung der Transformatorenöle ist ja auf Oxydationsvorgänge zurückzuführen.

Die Prüfverfahren und auch die aufgestellten Grenzwerte sind aber so verschiedenartig, daß der Ölfachmann daraus sofort erkennen kann, daß sie sicher nicht immer von Ölkennern aufgestellt worden sind. Die Öllieferanten hielten sich einfach an diese Vorschriften und trachteten in erster Linie darnach ihnen zu genügen. Es war gar nicht ihre Aufgabe systematisch zu untersuchen, ob durch diese Vorschriften der gewollte Zweck eigentlich erreicht wurde.

Während des Krieges herrschte fast überall großer Öl-mangel. Ferner standen nicht immer genügende Mengen der für die sorgfältige Raffination der Öle notwendigen Stoffe zur Verfügung, so daß vielfach durchaus ungeeignete Öle in Transformatoren gebraucht wurden. Die Folge davon war, daß viele dieser Apparate in kurzer Zeit verschlammten und daß Isolierungen zerstört wurden, weil die Oxydation der schlechten Öle sehr rasch vor sich ging. Man sah in weiten Kreisen ein, daß es durchaus notwendig ist, für Transformatoren nur gute Ölsorten zu verwenden und deshalb wurden nach dem Kriege vielerorts wieder schärfere, aber sehr verschiedenartige Lieferungs-vorschriften aufgestellt, die erkennen ließen, daß

es an grundlegender Kenntnis der Oxydationsvorgänge mangelte.

Auch die Prüfungsanstalt für Brennstoffe hatte sich schon seit Jahren mit der Prüfung solcher Öle zu befassen und so wurde dort bald erkannt, daß es vor allem notwendig sei, durch eine gründliche und systematische Arbeit die Gesetzmäßigkeiten klar zu legen, die bei Oxydationsvorgängen, welche zur Verschlämmung der Öle führen, Geltung haben. Der Direktor der Anstalt, Prof. Dr. P. Schläpfer übertrug mir deshalb im Jahre 1922 die Aufgabe, diese Oxydationsvorgänge systematisch auf experimentellem Wege zu studieren. Das Ergebnis dieser Arbeit bringe ich in der vorliegenden Studie „Beiträge zur Kenntnis der Verschlämmung von Transformatorenölen“ weiteren Kreisen zur Kenntnis. Ich hoffe durch meine Arbeit eine Reihe fundamentaler Punkte geklärt und damit etwas mehr Licht in die verwickelten Vorgänge, die sich bei der Oxydation von Ölgemischen abspielen, gebracht zu haben. Allerdings muß schon hier erwähnt werden, daß eine Reihe von Fragen noch weiteren Studiums bedürfen. Die bezüglichen Arbeiten sind in der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe auch in Angriff genommen worden.

Wenn man die in der Fachliteratur erschienenen Arbeiten über die Verschlämmung von Transformatorenölen durchgeht, so erkennt man, daß die wenigsten Forscher darauf ausgingen, die zur Prüfung herangezogenen Öle so genau zu charakterisieren, daß sie imstande waren anzugeben, welchen Öltypus (Naphtenöl, Paraffinöl, Gemisch von beiden usw.) sie in den Händen hatten. Dadurch aber bereicherten sie die Literatur wohl mit neuem Tatsachenmaterial, eine systematische Auswertung der Resultate, um allgemein gültige Gesichtspunkte ziehen zu können, ließen diese Forschungsarbeiten aber noch nicht zu, trotzdem auch während der Durchführung meiner Studie wertvolle und sehr beachtenswerte neue Arbeiten bekannt wurden. Ich nenne vor allem die aus dem Laboratorium der Firma Brown, Boveri & Co hervorgegangenen Studien von Dr. H. Stäger, die ich öfters zitieren muß. Um wirklich systematisch vorgehen zu können, legte ich großes Gewicht darauf, die in der Literatur zusammengetragenen Arbeiten über die Oxydation der verschiedenartigsten Mineralöle zu sammeln und zu charakterisieren. Auf diese Weise konnte ich das Grundsätzliche über die Kenntnis der Oxydation von Paraffinen,

Naphtenen usw. bei meinen Studien mitverwenden und auch eine gewisse Systematik in die Oxydationsvorgänge bei Transformatorenölen bringen. Es zeigte sich übrigens bei meinen Studien, daß die Transformatorenöle bei der Oxydation selbstverständlich keine Ausnahme machen, sondern daß das bei früheren Arbeiten, die ebenfalls auf rein wissenschaftlichen und systematischen Studien beruhten, Bekanntgewordene auch für Transformatorenöle gilt. Wichtig aber scheint mir die Erkenntnis zu sein, daß der Beginn der Oxydation gewisser Öle sehr oft von Umständen abhängig ist, die bis heute zu wenig beachtet wurden. Ich mache hier nur auf die wichtige Rolle aufmerksam, die die Anwesenheit gewisser Körpergruppen in Transformatorenölen auf das Einsetzen der Reaktion ausüben kann.

Bei meinen Arbeiten handelte es sich nicht darum, die Oxydation der Öle vollständig durchzuführen, sondern in erster Linie mußte gezeigt werden, wann die Oxydation unter bestimmten Versuchsbedingungen soweit fortgeschritten war, daß sie gut meßbar wurde und welchen Verlauf sie vor allem anfänglich nimmt, denn die Transformatorenöle sind im praktischen Betriebe schon unbrauchbar, wenn der größte Teil des Öles noch unverändert ist. Die meisten der angewendeten Prüfmethode gehen auch darauf aus, nur die ersten Phasen der Oxydation festzuhalten. Ich verwendete deshalb auch solche vielfach bei meinen

experimentellen Arbeiten, weshalb sie schon an dieser Stelle beschrieben werden sollen.

1. Der Sludge-Test (nach Michie, British Standard, siehe Anmerkung 45).

100 ccm Öl werden in einem mit einem Olaskühler versehenen Kolben unter Durchsaugen von Luft (drei Blasen pro Sekunde) in einem Ölbad 45 Stunden auf 150° erhitzt. Die Luft wird in Natronlauge, Silbernitrat, Schwefelsäure und Paraffinum liquidum gewaschen. Als Katalysator wird dem Öl ein kleines Stück blankes Kupferblech (51 mm lang, 32 mm breit und 0,01 mm stark) zugegeben. Nach der Oxydation wird das Öl mit dem dreifachen Volumen Normalbenzin verdünnt, 12 Stunden stehen gelassen, filtriert und der Niederschlag mit Benzin ölfrei gewaschen. Der Schlamm wird in heißem Benzol gelöst, dieses abdestilliert, der Rückstand bei 100° getrocknet und dann gewogen. Procente Sludge = Niederschlag in Gramm \times 100/spez. Gewicht des Öles.

2. Die Verteerungszahl (deutsche Schiedsmethode, siehe Anmerkung 46).

150 g Öl werden in einem 300 ccm fassenden Erlenmeyerkolben in einem Ölbad 70 Stunden ununterbrochen unter gleichzeitigem Durchleiten von zwei Blasen pro Sekunde auf 120° erwärmt. Der Sauerstoff wird mit Kallauge und Schwefelsäure gewaschen. 50 g des oxydierten Öles werden mit alkoholischer Kallauge (75 g KOH + 100 ccm dest. Wasser + 1000 ccm Alkohol 96%) auf dem Wasserbad 20 Minuten lang erwärmt, das Gemisch 5 Minuten kräftig geschüttelt. 40 ccm der alkoholischen, filtrierten Lauge werden schwach angesäuert und dreimal mit Benzol extrahiert. Nach dreimaligem Waschen mit dest. Wasser wird das Benzol auf dem Wasserbad vollständig abgedampft, der Rückstand 10 Minuten lang bei 105° getrocknet, gewogen und die Verteerungszahl prozentual errechnet.

3. Die BBC-Methode (siehe Anmerkung 61).

Ich verweise auf meine Ausführungen im experimentellen Teil, Kapitel II, Abschnitt 2.

B. Theoretischer Teil.

I. Die Zusammensetzung der Mineralöle.

Wenn man die Literaturangaben über die Oxydation von Erdöl oder von einzelnen Erdölkohlenwasserstoffen durch Luft, Sauerstoff, Ozon, Salpetersäure oder Schwefelsäure unter Atmosphärendruck sammelt und zusammenstellt, so zeigt sich eine große Mannigfaltigkeit. Die Angaben über die Art der bei der Oxydation entstehenden Produkte sind sehr verschieden, teils sich widersprechend, teils ergänzend, so daß man zuerst den Eindruck großer Verwirrung erhält. Dies ist begreiflich und nicht anders zu erwarten, sobald wir zwei Punkte ins Auge fassen.

1. Es ist bekannt, daß Mineralöle sehr verschieden zusammengesetzt sind und sogar Öle aus denselben Bohrgebieten beträchtliche Unterschiede in ihrem chemischen Aufbau aufweisen können¹. Die verschiedenen Forscher haben demzufolge wohl sehr oft verschiedenartige Öle untersucht und deshalb auch verschiedene Oxydationserscheinungen beobachtet. Zudem haben die meisten Forscher es unterlassen, das jeweils behandelte Öl wenigstens so genau wie möglich zu charakterisieren, also seine physikalischen und chemischen Eigenschaften zu erwähnen und dadurch einen Vergleich mit andern untersuchten Ölen zu ermöglichen. Es wird oft nicht einmal erwähnt, ob überhaupt Verunreinigungen und in

welchem Grade diese im untersuchten Öl vorhanden waren.

2. Im Gegensatz zu den Verbindungen niedrig siedender Destillate sind bis jetzt nur wenige der unzähligen Kohlenwasserstoffe und der anderen organischen Verbindungen, welche hochsiedende Mineralöle enthalten, bekannt. Es ist aus diesem Grunde nicht verwunderlich, daß die Oxydationsvorgänge noch nicht vollständig geklärt sind, solange wir die Verbindungen nicht genau kennen, die an ihnen teilnehmen. Ich erinnere an den Ausspruch eines Meisters der Scheidekunst der fraktionierten Destillation, Schorlemmer, der das Erdöl bezeichnet als ein „unentwirrbares Gemisch ungezählter Kohlenwasserstoffe“. Wenn wir ferner berücksichtigen, daß diese Körper wieder in vielen Isomeren auftreten können, so ist es begreiflich, daß sich bis heute keine allgemein gültige Regel aufstellen ließ, die das Verhalten der Erdöle bei der Oxydation auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften vorauszusagen ermöglichte. Man kennt das allgemeine Verhalten einzelner großer Kohlenwasserstoffgruppen bei der Oxydation und die Oxydationserscheinungen lassen sich auch bei der Oxydation von Gemischen oft wieder erkennen.

Marcusson² teilt die in den Erdölen vorkommenden Kohlenwasserstoffe in folgende Hauptgruppen ein:

¹ Engler-Höfer, Das Erdöl, Seite 594 ff.

² Ch. Z 35, Seite 729 (1911).

I. Gesättigte Kohlenwasserstoffe (schwer angreifbar durch chemische Agenzien)
 a) aliphatische (Paraffine)
 b) cyklische (Naphtene, Polynaphtene condensierte Naphtene).

II. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (leicht angreifbar durch chemische Agenzien)
 a) aliphatische (Olefine, Polyolefine)
 b) cyklische
 1. aromatische (Benzol-, Naphthalinkohlenwasserstoffe usw.)
 2. alicyklische (Terpene Polyterpene, Dihydro-, Tetrahydroverbindungen).^a

Außerdem, bemerkt Marcusson, enthalten die meisten Mineralöle oft noch geringe Mengen schwefel- und sauerstoffhaltige Körper. Da sich zeigte, daß gerade diese bei der Anoxydation der Kohlenwasserstoffe eine Rolle spielen, möchte ich schon an dieser Stelle auf sie aufmerksam machen. Von den beiden großen Gruppen:

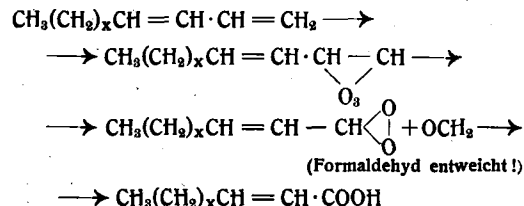
der gesättigten Kohlenwasserstoffe und ungesättigten Kohlenwasserstoffe

ist in den Transformatorenölen, mit denen ich mich vorwiegend beschäftige, die zweite Gruppe, die der ungesättigten Kohlenwasserstoffe nur in ganz untergeordneter Menge oder gar nicht mehr vorhanden. Transformatorenöle sind also meistens ziemlich gut raffinierte Mineralöle, im wesentlichen aus hochsiedenden gesättigten aliphatischen und cyklischen Kohlenwasserstoffen, sowie geringen Mengen schwefelhaltigen und sauerstoffhaltigen Verbindungen zusammengesetzt. Die Möglichkeit der Anwesenheit letzterer und ihr Verhalten bei der Oxydation sind meiner Ansicht nach bis heute bei der Beschreibung und Kritik der Oxydationserscheinungen an Transformatorenölen zu wenig berücksichtigt worden.

Ich erwähne zunächst die wichtigsten und systematisch durchgeführten Untersuchungen über die Oxydation von Kohlenwasserstoffen, da die Ergebnisse dieser Arbeiten zum Verständnis der eigenen Untersuchung beitragen.

II. Über die Oxydation aliphatischer Erdölkohlenwasserstoffe.

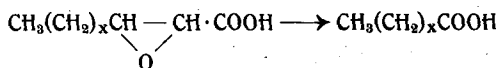
Vor allem sind die hervorragenden Arbeiten von Harries zu nennen, die theoretisch⁸ sowie praktisch und technisch⁴ die Einwirkung des Ozons auf Kohlenwasserstoffe, besonders ungesättigten Charakters, erläutern. Beim Einleiten von Ozon in Braunkohlengasöl schieden sich ölige Ozonide aus. Beim Behandeln mit Wasserdampf lagerten sich diese in Peroxyde um, welche sich ihrerseits durch Erhitzen mit Kali in die Säure verwandelten:



⁸ A. 348, Seite 311 (1906) oder „Untersuchung über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen“, Verlag Springer, Berlin 1916.

⁴ Ch. Z. 41, Seite 117 (1917).

Da die erhaltenen Ozonide bei längerem Erhitzen verharzten und die Aufnahme von Ozon mit dem Jodadditionsvermögen der ursprünglichen Kohlenwasserstoffe quantitativ nicht übereinstimmte, schloß Harries, daß noch eine zweite Doppelbindung vorhanden sein müsse. Dies bestätigte sich, da bei neuer Ozonisierung der Säuren nochmalige Ozonidbildung und darauffolgende Säurebildung auftrat:



Da außer Formaldehyd noch andere Spaltprodukte entstanden, z. B. niedrige Fettsäuren und Ketone, so ist es möglich, daß noch andere Gruppierungen der Doppelbindungen und auch verzweigte Ketten in den Ölen vorhanden sind. Charakteristisch ist also, daß die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Peroxyde und daraufhin in Fettsäuren übergehen.

Bolley & Tuchschmid⁵ fanden, daß festes Braunkohlenparaffin bei längerer Erhitzung an der Luft auf 150° C braun wurde und in diesem Zustande 11,72% Sauerstoff aufgenommen hatte, währenddem es auch bei 200° C unter Luftabschluß nicht verändert wurde.

Jaziukowitsch⁶ fand, daß festes Paraffin schon bei 120° C Sauerstoff aufgenommen hatte. Es zeigte sich, daß Paraffin mit Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure oder Chromsäure erhitzt sowohl Säuren der Fettsäurereihe, als auch solche der Ölsäure- und Oxalsäure-Reihe bildete.⁷

Versuche, aus Paraffin, paraffinhaltigen Ölen und andern Mineralölen Fettsäuren herzustellen, wurden dann während des Krieges besonders in Deutschland sehr häufig und eingehend. Dies aus paraffinhaltigen Ölen und andern Mineralölen technisch zu erreichen gelang nicht, jedoch wurden verschiedene Patente erteilt, die die technische Herstellung von Fettsäuren aus reinem Paraffin schützen. Von den vielen ausführlichen Arbeiten auf diesem Gebiete nenne ich nur die wichtigsten. Bergmann⁸ oxydierte Paraffin bei 130—135° C mit Luft in Eisenkesseln ca. 15—18 Tage. Er erhielt jedoch nicht, wie erhofft, Palmitin- und Stearinsäure, sondern nur Isopalmitinsäure, Lignocerinsäure, Buttersäure und andere niedere Säuren. Kelber⁹, der mit Sauerstoff und Mangankatalysatoren bei 140—150° C arbeitete, bemerkte, daß die Reaktion so heftig wurde, daß die Temperatur nachher von selbst bis über 200° stieg und die Oxydation in 4—5 Stunden beendet war. Er beobachtete auch, daß die Oxydation mit Sauerstoff allein immer erst nach einiger Zeit einsetzte.

Ferner sind zu nennen die eingehenden Arbeiten von Grün¹⁰, der ohne Katalysatoren bei einer Temperatur von 160° C und „Blasen“ mit Luft oder Abgasen arbeitete. Grün fand, daß je größer die Luftgeschwindigkeit ist, desto schneller der Angriff der Paraffins erfolgte. Als Hauptbestandteile der sich bei der Oxydation bildenden Produkte fand er Wachsester aus hochmolekularen Säuren

⁵ Dingl. pol. J. 190, Seite 121; Z. ang. Ch. 1868, Seite 500.

⁶ B. 8, Seite 768 (1875).

⁷ B. 3, Seite 188 (1870).

⁸ Z. ang. Ch. 1918, Seite 69.

⁹ B. 55, Seite 68 (1900).

¹⁰ Z. ang. Ch. 33, Seite 260 (1920); B. 53, Seite 987 (1920); Z. ang. Ch. 36, Seite 125 (1923).

und höheren Alkoholen, sowie innere Ester (Lactide, Estolide). Außerdem fand Grün beträchtliche Mengen freier Säuren und Alkohole und erwähnt auch, daß die Bedingungen bei der Oxydation so gewählt werden können, daß von den intermediär entstehenden Produkten ein Kohlenstoffatom nach dem andern wegoxydiert werden könne, dies bis zur Ameisensäure. Grün nimmt an, daß bei der Oxydation nicht nur primär eine Krakung der gesättigten Kohlenwasserstoffe erfolge, deren olefinische Spaltungsprodukte dann durch den Luftsauerstoff oxydiert werden, sondern daß auch die so gebildeten hochmolekularen (wasserunlöslichen) Säuren zum Teil gekrackt und weiter oxydiert würden, wobei niedere wasserlösliche Säuren und andere flüchtige und neutrale Produkte entstünden. Nach Grün zeigt die Entstehung der Oxy-säuren, daß wenigstens ein Teil der Kohlenwasserstoffmoleküle an zwei verschiedenen, vermutlich nicht benachbarten Stellen angegriffen werden. Aus den Oxyfettsäuren können dann wiederum durch Wasserabspaltung ungesättigte Säuren entstehen. Interessant ist, daß Grün mit einem Gemisch von Luft und Kohlensäure, welches nur 1,7 Volumen Prozent Sauerstoff enthielt, bei 160°C nach 20 Stunden bei einer Geschwindigkeit von 600 Liter in der Stunde eine so starke Oxydation erreichte, daß das Unverseifbare auf weniger als die Hälfte, 45,7%, zurückgegangen war.

Gränacher¹¹ hat vergleichende Versuche angestellt über die Oxydation von Paraffin und normalem Undekan durch Stickstoffdioxid. Es ergab sich, daß die Oxydation, die beim Paraffin genau gleich verläuft wie beim Blasen mit Luft oder Sauerstoff, beim Undekan unter gleichen Bedingungen außerordentlich viel langsamer fortschreitet. Daraus schließt Gränacher, daß Paraffin wohl in der Hauptsache nicht aus normalen gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehe, sondern größtenteils aus verzweigten Kohlenwasserstoffen, da es sich viel leichter als ein normaler Kohlenwasserstoff wie Undekan oxydieren lasse. Aus den oxydativen Abbauprodukten des Undekans sei ferner zu ersehen, daß aus einem gesättigten normalen aliphatischen Kohlenwasserstoff durch Oxydation auf diesem Wege nicht eine bestimmte Säure in überwiegender Menge erhalten werden könne, daß dagegen die Oxydation an verschiedenen Stellen der Moleküle einsetze, da alle Angriffspunkte dieser für das Oxydationsmittel gleichwertig seien und daß deshalb eine ganze Reihe von Oxydationsprodukten auftrete. Diese Erklärungen Gränachers decken sich also mit den Ansichten Grüns über den oxydativen Abbau der Paraffinkohlenwasserstoffe.

Außer den eingehenden Arbeiten von Harries sind, wie wir sahen, die meisten bekannten Arbeiten über die Oxydierbarkeit aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit festem Paraffin ausgeführt worden. Das ist verständlich, denn die Möglichkeit, daraus auf irgend eine Art hochmolekulare, technisch verwendbare Fettsäuren herzustellen, ist bei Paraffin am größten, weil man im festen Paraffin wenigstens Paraffinkohlenwasserstoffe mit nicht zu verschiedenen Molekulargrößen zu Verfügung hat. Es erhalten also alle Autoren dieselben Produkte und zwar hochmolekulare verseifbare Wachsester,

wasserlösliche niedere Säuren z. B. Ameisensäure, Essigsäure usw. und wasserunlösliche Fettsäuren, wie Iso-Palmitinsäure, Buttersäure usw. Das gesamte, nicht flüchtige Endprodukt der Reaktion war immer eine salbenartige oder butterartige Masse von heller bis bräunlicher Farbe.

Auf ähnliche Art und Weise wie die erwähnten Autoren habe ich die Oxydationsvorgänge an sogenannten Paraffinölen näher untersucht, die durch ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften in die Klasse der Transformatoröle gehören. Durch die, gleich wie bei festem Paraffin verlaufenden Oxydationsvorgänge, sowie durch den hohen Stockpunkt und die Ausscheidungen von Paraffinkristallen, die das Öl schon bei einer Temperatur von 0°C trübten und ihm das Aussehen von festem Paraffin gaben, steht fest, daß die flüssigen Paraffinöle, die ich zu meinen Versuchen verwendet habe, zur Hauptsache aus einem Gemisch von normalen und Iso-Paraffinkohlenwasserstoffen bestehen. In England werden gewisse Fraktionen dieses, auch für medizinische Zwecke im Gebrauch stehenden „Paraffinum liquidum“ als das höchstwertige Transformatoröl angesprochen, weil nur diese Öle den dort aufgestellten Qualitätsvorschriften genügen. Es zeigte sich also bei diesen Untersuchungen, daß bei der Oxydation im Prinzip sich dieselben Reaktionen abspielen, wie bei der Oxydation von festem Paraffin.

Wenn ein solches Öl bei 90°C an der Luft stehen gelassen wurde, so blieb es mehr als einen Monat ganz unverändert, wonach dann plötzlich die Oxydation einsetzte und im Verlauf von wenigen Tagen sich große Säuremengen bildeten. Das Öl selbst blieb klar, war ziemlich dickflüssig geworden und die Farbe ins Gelbliche übergegangen. In Gegenwart gewisser Metalle z. B. Kupfer wurde diese Reaktion stark beschleunigt. Sie trat rascher ein, verlief aber nach dem gleichen Reaktionsschema. Bei 120°C im Sauerstoffstrom, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, begann die Oxydation schon am zweiten bis dritten Tag und setzte nachher wieder stark ein. Das Öl blieb auch hier klar, schwach gelblich und dickflüssig. Unter denselben Bedingungen bei 150°C erhitzt, begann die Oxydation schon nach Ablauf von 2–3 Stunden und verlief unter Wasserbildung rasch. Bei allen diesen Versuchen konnten sich unter bestimmten Bedingungen [Zutritt von Feuchtigkeit (Wasser) an heißen Stellen], feste dunkelbraune bis schwarze Reaktionsprodukte bilden. Diese sind aber nicht identisch mit den gewöhnlich als Schlamm bezeichneten Oxydationsprodukten. Während der Oxydationsversuche bildeten sich neben sehr großen Mengen flüchtiger Säuren, Wasser und Kohlensäure, auch große Mengen niedere Säuren aus der Fettsäurereihe. So konnte durch den äußerst scharfen stechenden Geruch, den alle Proben aufwiesen, die Anwesenheit von Ameisensäure, Essigsäure und Valeriansäure festgestellt werden. Diese flüchtigen Oxydationsprodukte wurden aber, da dies nicht in den Rahmen meiner Arbeit gehörte, nicht eingehender untersucht.

Zu diesen Feststellungen stehen Äußerungen von Marcusson über den Aufbau von flüssigen Paraffinkohlenwasserstoffölen in scheinbarem Widerspruch. Marcusson¹² vertritt die Ansicht, daß die Paraffinöle nicht aus Grenzkohlenwasser-

¹¹ Helv. Seite 721 (1920).

¹² CH. Z. 37, Seite 550 (1918).

stoffen zusammengesetzt seien, sondern hauptsächlich aus kondensierten Naphtenen oder Polynaphtenen. Er erwähnt, daß das spezifische Gewicht der bei Zimmerwärme flüssigen Grenzkohlenwasserstoffe vom Pentan bis zum Pentadekan bei 20° C 0,623—0,769 betrage und, daß die festen Grenzkohlenwasserstoffe vom Hexadekan (SP. + 18° C) bis zum Tetracosan (Schmelzpunkt + 51° C) bei der Temperatur des Schmelzpunktes ein von 0,7754—0,7786 ansteigendes spez. Gewicht aufweisen. Die von ihm untersuchten Proben waren nach einer einstündigen Abkühlung auf — 20° C noch flüssig und wiesen trotz dieser Beschaffenheit die beträchtlich hohen spez. Gewichte von 0,8827 und 0,8858 bei 20° C entsprechend 0,8633 und 0,8654 bei 50° C auf. Auch erwähnt er, daß diese von ihm untersuchten Proben beträchtliche Mengen optisch-aktiver Stoffe enthielten, was wiederum nicht auf die Anwesenheit von Grenzkohlenwasserstoffen hindeutet.

Darauf ist zu bemerken, daß normale Grenzkohlenwasserstoffe stets höhere Schmelzpunkte besitzen, als die homologen Iso-Verbindungen. Der Schmelzpunkt sinkt mit zunehmender Verzweigung der Kette. Trotz hohem Molekulargewicht wäre demnach verständlich, daß der Schmelzpunkt von Iso-Verbindungen relativ tief liegt. Auch weiß man, daß das spez. Gewicht der Isoparaffine stets höher liegt, als derjenige normaler Paraffine. Isoparaffine haben zudem ein höheres Lichtbrechungsvermögen als normale, wodurch eine hohe Refraktometerzahl verständlich wird, ohne daß man die Gegenwart lichtbrechender Naphtene anzunehmen braucht. Zu diesem Schluß kommt Marcussen selbst auf Grund der Untersuchung von flüssigen Grenzkohlenwasserstoffen, die er erhielt durch Destillation eines Ceresins. Daß es sich bei den ersten Proben von Marcussen allerdings nicht um dieselben Kohlenwasserstoffe handelte, beweist schon die Tatsache, daß er im ersten Falle keinen Angriff von rauchender Salpetersäure bemerken konnte, während die letztgenannten Isoparaffine schon in der Kälte heftig mit Chlorsulfonsäure reagierten; letztere wirkt ähnlich wie rauchende Salpetersäure.

Ich habe durch Destillation eines hochraffinierten russischen Naphtenöles eine Fraktion erhalten, die nach allen physikalischen Eigenschaften und auch dem Aussehen nach als Paraffinum liquidum angesprochen werden könnte. Sie verhält sich übrigens auch bei der Kälteprüfung, wie das Paraffinum liquidum von Marcussen, war sogar noch bei — 40° C flüssig. Ich habe aber durch Oxydationsversuche beweisen können, daß es sich bei der Oxydation ganz anders als Grenzkohlenwasserstoffe verhält. Marcussen hat wahrscheinlich bei seinen Versuchen ein derartiges Produkt in den Händen gehabt.

Die mit Paraffinkohlenwasserstoffen unter Atmosphärendruck erhaltenen Resultate der Oxydation mit Sauerstoff oder Luft können folgendermaßen zusammengefaßt werden: Es entstehen bei der Oxydation je nach der Molekulargröße verschiedene feste und flüssige Wachsester, feste, flüssige und flüchtige Säuren der Fettsäurereihe, sowie Kohlen- und Wasser. Asphaltartige Produkte entstehen nur unter bestimmten Ausnahmbedingungen.

So kann nach einem Verfahren der Aktien-Gesellschaft für Mineralölindustrie in Pardubitz¹⁴ die Oxydation von Paraffin durch geeignete Katalysatoren, sowie durch Einhaltung höherer Temperaturen soweit getrieben werden, daß Verharzung der Oxydationsprodukte eintritt und eine zähflüssige braune, gummiartige Masse entsteht, die in den Lackfabriken verwendet werden kann. Die geringen Mengen gummiartiger Häutchen, die ich später noch erwähnen werde und die sich bei längerem Blasen eines Paraffinöles bei 150° C oder bei langen Dauererhitzungen als Krusten bilden können, sind analoge Körper, wie sie bei dem erwähnten Verfahren entstehen. Also nur unter diesen bestimmten Ausnahmbedingungen entstehen dunkle asphaltartige Produkte, sonst verläuft die Reaktion immer gleichartig wie oben beschrieben. Bei ein und demselben Öle kann die Reaktion durch Temperaturerhöhung oder durch die Gegenwart von gewissen Metallen (Katalysatoren) stark beschleunigt werden. Da auch bei den Transformatorölprüfungsmethoden Oxydationsvorgänge in Frage kommen (Durchblasen von Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen mit oder ohne Kupfer, Stehenlassen an der Luft bei hoher Temperatur mit Kupfer usw.), so müssen bei der Prüfung von reinen Paraffinölen oder paraffinölhaltigen Ölen nach diesen Methoden die erwähnten charakteristischen Erscheinungen zum Teil ebenfalls eintreten. Der einzige Unterschied besteht nur darin, daß die Oxydation mehr oder weniger weit geleitet wird und gar nie darnach getrachtet wird, sie möglichst zu Ende zu führen.

Es kann also die Schlußfolgerung aufgestellt werden, daß reine Paraffinöle und bestimmte Fraktionen derselben, die besonders in England als erstklassige Transformatoröle in Gebrauch stehen, keinen Schlamm bilden.

Diese Eigenschaften der reinen Paraffinöle unterscheiden sie in ganz charakteristischer Weise von jenen der naphten- oder polynaphtenhaltigen Mineralöle.

III. Über die Oxydation cyclischer Erdölkohlenwasserstoffe.

Weit weniger eingehend als Paraffine und andere aliphatische Kohlenwasserstoffe sind die cyclischen und polycyclischen Kohlenwasserstoffe auf ihr Verhalten bei der Oxydation untersucht worden. Der Grund ist wohl darin zu suchen, daß die dabei entstehenden Produkte technisch weit weniger wertvoll sind.

Budowsky¹⁵ schreibt in seinem sehr umfassenden Werke „Die Naphtensäuren“, daß man in verschiedenen Fällen durch Einwirkung von Luft in der Wärme bei Gegenwart von Alkali die Entstehung von Säuren im Erdöl oder in verschiedenen Fraktionen desselben beobachtet habe, besonders in Schmierölen, daß dabei aber wohl sekundäre Reaktionen ganz anderer Art in Frage kämen als die, die zur Bildung der eigentlichen Naphtenkarbonsäuren führen. Budowsky spricht die Vermutung aus, daß die Naphtensäuren, die sich in der Natur als Begleiter der Naphtene in ver-

¹⁴ Schw. Ch. Z. 808 (1919); 85 (1920).

¹⁵ Budowsky, „Die Naphtensäuren“, Springer, Berlin 1922, Seite 5.

¹² Ch. Z. 39, Seite 615 (1915).

schiedenen, besonders naphtenreichen Erdölen (russische Öle) vorfinden, durch verwandte Prozesse entstanden sein dürften, die gleichzeitig auch die Bildung der Naphtene veranlassen. Gestützt werde die Vermutung dadurch, daß in vorwiegend aus Paraffinkohlenwasserstoffen bestehenden, schmierölarmer amerikanischen Erdölen, die allgemein geringe Mengen Polymethylenverbindungen enthalten, Naphtensäuren fast vollständig fehlen.

Auf Grund der Engler-Höferschen Theorie hat man die Ansicht ausgesprochen, daß die Naphtensäuren mit den in den tierischen Fetten vorhandenen Ölsäuren genetisch zusammenhängen dürften.

Bruhn¹⁶ hält es für einleuchtend, daß eine so lange Kette, wie die der Ölsäure mit einer Doppelbindung in der Mitte des Moleküls nicht allzu beständig sei und daß durch Sprengung der Doppelbindung ohne oxydative Einflüsse also durch Zeit, Druck und Wärme Ringschluß eintreten könnte. Bei der großen Zahl verschiedener Ölsäuren wäre auch eine große Zahl von Homologiemöglichkeiten gegeben. Bei hochmolekularen Säuren könne auch eine zweite Ringbildung eintreten, dabei hätte immer der Fünfring die größten Chancen zu entstehen.

Budowsky erwähnt, daß eine künstliche Bildung von Naphtensäuren bisher nicht bekannt sei, wobei zweifellos unter der künstlichen Bildung die Einwirkung von Luft oder Sauerstoff auf Erdöle gemeint ist.

Gurwitsch¹⁷ unterstützt dies, indem er schreibt, daß sich bei der Oxydation der Naphtene mit Luft vorzugsweise nicht Naphten-, sondern ganz andere Säuren bilden. Auch er glaubt, daß diejenigen Bedingungen, unter welchen sich Naphtene gebildet haben, für die Umbildung der Fettsäuren zu Naphtensäuren ebenfalls günstig seien.

Charitschkoff¹⁸ erhielt durch Oxydation von Naphtenkohlenwasserstoffen in Gegenwart von Alkali, außer geringen Mengen einbasischer öl- und benzinlöslicher Naphtensäuren, sirupartige Säuren. Sie waren dickflüssig, in rohem Zustand schwarz, nach der Reinigung rotbraun. Ferner waren sie fast ganz unlöslich in Benzin und Petroläther, aber löslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Diese neuen Säuren hatten zum Teil reduzierende Eigenschaften, welche an die Aldehydsäuren erinnerten; so reduzierten sie Fehlingsche Lösung, ebenso ammoniakalische Silberlösungen. Diese Säuren verharzten leicht beim Erwärmen und Charitschkoff sagt, sie stellen in dieser Form wahrscheinlich ein Zwischenprodukt zu den natürlichen Asphaltstoffen dar. Aus diesem Grund nennt er die Säuren nicht nur Polynaphtensäuren, sondern auch Asphaltogensäuren.

Dafür, daß bei der Oxydation der Naphtene außer der Sauerstoffbindung noch eine Kondensation des Moleküls (Polymerisation) stattfindet, spricht folgendes Ergebnis Charitschkoffs: Nach der Oxydation bei 150° C erhielt er aus einem Naphtenkohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}$ und vom Siedepunkt 169—171° C eine sirupartige Säure von der Zusammensetzung $C = 73,8\%$, $H = 7,78\%$ und vom Mol.-Gewicht 350—379.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{20}H_{25}O_4$ *). Es ist also, so sagt Charitschkoff, eine charakteristische Eigenschaft der Naphtene, bei der Oxydation Polymerisationsprodukte zu liefern. Zu demselben Schluß führt ihn auch die Oxydation synthetischer Kohlenwasserstoffe, sowie das erhaltene Resultat aus anderen aus Petroleum isolierten Dekanaphtenen vom Siedepunkt 164—168° C. Benzolkohlenwasserstoffe zeigen hingegen ganz anderes Verhalten, denn sie binden keinen Sauerstoff, sondern die Methylgruppen der Seitenketten werden in Carboxylgruppen übergeführt. Die Untersuchungen von Charitschkoff zeigen ferner, daß die Polynaphtensäuren 4 Atome Sauerstoff enthalten, von denen mindestens zwei eine Alkoholfunktion besitzen und von diesen Alkoholgruppen läßt die eine sie als Pseudosäure erscheinen. Ferner beobachtete Charitschkoff¹⁹, daß diese Polynaphtensäuren leicht ein Molekül Wasser abspalten und eine Verbindung geben, die anhydrisch ist und einen teerartigen Charakter hat.

Ich habe nun beobachtet, daß ein durch Destillation bei 0,3 mm Quecksilbersäule aus einem hochraffinierten russischen Naphtenöl gewonnenes Kohlenwasserstoffgemisch vom Siedepunkt 74° bis 150° C, entsprechend 230—300° C bei Atmosphärendruck, nach 45stündiger Oxydation bei 150° C im Luftstrom in Gegenwart von Kupfer, oder nach 70stündiger Oxydation im Sauerstoffstrom bei 120° C ohne Kupfer, sich ziemlich stark braun gefärbt hatte. In heißem Zustande war die oxydierte Probe fast vollständig klar. Beim Abkühlen trübte sich das Öl zusehends und es bildete sich allmählich ein dichter, flockiger Bodensatz. Vom Öl durch Filtration getrennt und mit Petroläther vollständig ausgewaschen, erschien dieser als ein hellbraunes, leichtes, flockiges Pulver. Dieses Pulver ist unlöslich in Benzin und Petroläther, jedoch leicht löslich in Benzol und Chloroform. Nach dem Abdunsten dieser Lösungsmittel verbleibt ein ziemlich spröder, dunkelrotbrauner Rückstand.

Durch Versetzen des filtrierten Öles mit Benzin fielen neuerdings beträchtliche Mengen dieser asphaltähnlichen Produkte aus. Dies zeigt uns, daß die bei der Oxydation von cyclische und polycyclische Verbindungen enthaltenden Ölen entstehenden Körper teilweise im Öl löslich sind. In heißem Öl ist das in verstärktem Maße der Fall, so daß das Öl direkt nach der Oxydation vollständig klar erscheint. Beim Abkühlen geht die Löslichkeit zurück und man beobachtet die oben erwähnte Ausflockung. Ich vermute, daß diese Körper identisch sind mit den von Charitschkoff erwähnten sirupähnlichen Polynaphtensäuren. Die Eigenschaften jener Produkte entsprechen in weitgehendem Maße den Eigenschaften der von mir erhaltenen Oxydationsprodukte, mit Ausnahme davon, daß die von Charitschkoff erhaltenen Säuren dickflüssig, sirupartig waren, die von mir erhaltenen jedoch fest. Wenn wir nicht aus dem Auge lassen, daß die von Charitschkoff zur Oxydation verwendeten Kohlenwasserstoffe viel niederen Molekulargewichts und tieferen Siedepunkts gewesen sind, als die von mir oxydierten leichtesten Bestandteile von Transformatorenölen, so ist der Schluß zulässig, daß die Kondensationsprodukte

¹⁶ Ch. Z. 1898, Seite 900.

¹⁷ Gurwitsch, „Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung“, Springer, Berlin 1924.

¹⁸ Ch. Z. II, Seite 1166 (1909).

¹⁹ Ch. Rep. 1909.

*) Wegen der ungeraden Anzahl der Wasserstoffatome ist diese Formel nicht genau zutreffend.

Tabelle 1. Charakteristische Unterschiede zwischen Paraffinöl- und Naphtenölfractionen. (Siedegrenzen der Fractionen bei 0,3 mm Hg-Säule: I. Fraction ca. 120—150°, II. Fraction ca. 150—200°.

	Paraffinöl, weiß			Russisches Naphtenöl		
	An-geliefert	I. Fraction	II. Fraction	Angeliefert	I. Fraction	II. Fraction
Aussehen	farblos	farblos	farblos	sehr schwach gelblich	farblos	sehr schwach gelblich
Fluoreszenz	keine	keine	keine	grünlich	grünlich	grünlich
Stockpunkt nach Holde	— 4° getrübt	— 25° getrübt	— 9° getrübt	— 45° klar	— 45° noch leichtflüssig	— 45°
Refraktometerzahl		1,4620	1,4640		1,4858	1,4939
Jodzahl	0,07	0,22	0,85	3,31	3,09	3,37
Schwefelgehalt	0,06 %	0,0 %	0,04 %	0,08 %	0,0 %	0,05 %
Schlamm bildung nach 45 Stunden 150°, Luftstrom, Kupfer . . .	0,18 %	0,35 %	0,29 %	1,13 %	2,62 %	2,18 %
Säurezahl nach 70 Stunden 120°, Sauerstoffstrom	11,30	2,72	1,05	0,06	3,55	0,23

von höher molekularen Naphtensäuren nicht mehr sirupartige, sondern feste Polynaphtensäuren sind.

Die Möglichkeit ist aber nicht ausgeschlossen, daß die bei der Oxydation von Naphtenölen entstehenden, im kalten Öle nur wenig löslichen Polynaphtensäuren zum Teil auch direkt durch Oxydation von Polynaphtenen entstehen und nicht allein durch Kondensation von zwei Molekülen primär gebildeter Naphtensäure. Daß namentlich in naphtenreichen Erdölen solche polycyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffe in den höheren Fractionen in reicher Fülle vorhanden sind, darauf weist Aschan²⁰ hin. Er vermutet, daß sie wahrscheinlich ebenso stark darin vertreten seien, wie die mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe in den höher siedenden Fractionen des Steinkohlenteeres. Mit Sicherheit isoliert sind allerdings erst sehr wenige und über ihre Oxydationsprodukte ist nichts bekannt, was mit der Schwierigkeit ihrer Ausscheidung aus den viskosen Schmierölen zusammenhängt. Leider konnte ich nicht auf die nähere genauere Untersuchung dieser Produkte ausgehen. Ich bemerke jedoch, daß die Arbeiten fortgesetzt werden, um die Natur dieser Körper aufzuklären.

Außer diesen festen, asphaltähnlichen Verbindungen entstanden bei der Oxydation reiner Naphtenöle flüchtige Säuren, flüssige im Öl lösliche Säuren und harzähnliche, fadenziehende Übergangsstufen zu den oben erwähnten sauren Produkten. Die flüchtigen Säuren bestehen, dem Geruch nach zu urteilen, aus ähnlichen Produkten, wie sie bei der Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen entstehen, also aus Ameisensäure, Essigsäure, Valeriansäure usw. Wie hier, so entstehen auch bedeutende Mengen Kohlensäure; die Wasserabspaltung ist jedoch sehr gering. Die niederen, teils flüchtigen Säuren bilden sich wahrscheinlich analog wie bei der Oxydation

von flüssigen und festen Paraffinen durch Abspaltung und Oxydation von offenen Seitenketten der Naphten- und Polynaphtenkohlenwasserstoffe; zum Teil aber, wie ich später zeigen werde, durch fortschreitende Oxydation von primär gebildeten Produkten. Die geringe Wasserbildung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Bildung von Oxyssäuren und nachherige Abspaltung von Wasser aus diesen, bei der Oxydation cyclischer Kohlenwasserstoffe, fast gänzlich ausbleibt.

Gegen die Annahme der Bildung von Polynaphtensäuren aus zwei Molekülen Naphtensäuren spricht die Untersuchung von Koetschau²¹. Er hat die Beobachtung gemacht, daß „naphtenreiche Weißöle“ ziemlich leicht angegriffen wurden durch Ozon. Ferner behandelte er Dekalin (Dekahydro-naphtalin) mit Ozon und beobachtete lebhaftere Oxydation wie bei naphtenhaltigen Mineralölen. Dabei sei Ansteigen der Viskosität und die Bildung peroxydhaltiger Stoffe, die weitgehend löslich seien in gesättigten Kohlenwasserstoffen, zu beobachten. Von der Bildung sirupartiger ö unlöslicher Säuren erwähnt Koetschau nichts. Dagegen führt Charitschkoff²² an, daß nach seinen Versuchen auch Ozon aus Naphtenölen diese von ihm erwähnten sirupartigen Säuren oder asphaltähnlichen Produkte bilde. Ich bezweifle deswegen, daß sowohl Koetschau als Charitschkoff naphtenreiche Weißöle mit Ozon behandelt haben, sondern ich halte es für möglich, daß dies bei Charitschkoff allein der Fall war, da die von ihm beobachteten Erscheinungen sowohl an synthetischen, wie an aus Ölen isolierten Naphtenen übereinstimmen und sich bei den von mir untersuchten Naphtenölen analoge Erscheinungen zeigten. Koetschau hat sehr wahrscheinlich anders zusammengesetzte Öle untersucht.

²⁰ Aschan, Alicyclische Verbindungen, Seite 1048.

²¹ Z. ang. Ch. 1923, Seite 519.

²² Petroleum 6, Seite 883.

Auch um ein Gemisch von Paraffin- und Naphtenkohlenwasserstoffen kann es sich bei Koetschau nicht gehandelt haben, denn ich habe beobachtet, daß auch ein mehr als 50% Paraffine enthaltendes Naphtenöl die besprochenen charakteristischen Erscheinungen bei der Oxydation zeigte und zwar in verstärktem Maße. Diese Erscheinung ist im experimentellen Teile näher besprochen.

Ich betone also deutlich, daß zum Unterschied von reinen Paraffinölen, bei deren Oxydation normalerweise kein Schlamm entsteht, die Naphtenöle bei gleicher Behandlung große Mengen Schlamm liefern.

In vorstehender Tabelle 1 sind einige Eigenschaften hochraffiniertes Paraffin- und Naphtenölfractionen zusammengestellt, um die besprochenen Unterschiede derselben hervorzuheben. Weitere charakteristische Merkmale, wie Verbrennungswärme und Elementarzusammensetzung sind im experimentellen Teile näher beleuchtet. Ich bemerke schon an dieser Stelle, daß ein Schlammgehalt eines Öles von 2 Gewichtsprozenten eine sehr starke Verschlammung darstellt. Das Öl ist dunkelbraun und infolge des Gehaltes an flockigem, voluminösem Schlamm manchmal fast gallertartig.

IV. Über die schwefelhaltigen Erdölkohlenwasserstoffe.

Ich habe bereits die Bemerkung gemacht, daß die Transformatorenöle außer gesättigten aliphatischen und gesättigten cyclischen und polycyclischen Verbindungen meistens auch geringe Mengen schwefelhaltiger Verbindungen enthalten. Dies ersehen wir aus Tabelle 5 Seite 22.

Sehr geringe Mengen Schwefel enthalten gewisse englische Transformatorenöle z. B. die Öle No. 4 und 5 (siehe Tabelle 5), die aus bestimmten Fractionen von hochraffinierten Paraffinölen bestehen und die infolge der für erstklassige englische Transformatorenöle in Kraft stehenden Vorschriften keine nachweisbaren Spuren von Schwefel mehr enthalten dürfen. In äußerst geringer Menge ist Schwefel noch vorhanden, doch ist er auf einfache Art nicht mehr nachweisbar.

Die Ansichten der verschiedenen Forscher, woher der Schwefelgehalt und die im Erdöl vorhandenen Schwefelverbindungen stammen, gehen ziemlich weit auseinander. Die meisten Forscher sind sich aber darüber einig, daß der Schwefelgehalt aus der pflanzlichen und tierischen Substanz, sowie aus gipshaltigen Wässern herrühre²⁵.

Die Schwefelverbindungen werden dann durch reduzierende Wirkung der Mikroorganismen im ersten Zersetzungsstadium des tierischen und pflanzlichen Ausgangsmaterials oder durch die Reduktionswirkung des Bitumens selbst in Schwefel und Schwefelwasserstoff verwandelt.

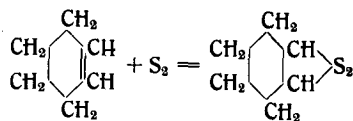
Über die Art ihrer Entstehung berichtet Marcusson²⁴ näheres. Er schreibt, daß Erdölharze und Asphaltene gesättigte polycyclische Körper seien, welche neben Kohlenstoff und Wasserstoff „Brückenschwefel“ oder „Brückensauerstoff“ enthalten, sei es in ringförmiger Bindung, in Sulfiden oder Äthern.

²⁵ Höfer, Ch. Z. 1902, Seite 574; Peckham, Proc. Amer. Phil. Soc. 37, Seite 195; Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschung I, Seite 297; Maberly, Petroleum 1, Seite 516; 2, Seite 319.

²⁴ Z. ang. Ch. I, Seite 346 (1916).

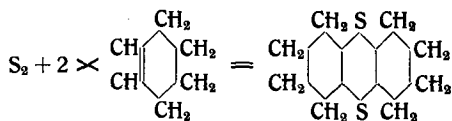
Schwefel und Sauerstoff vermögen sich gegenseitig zu ersetzen. Diese Körper können aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstanden sein. Von letzteren kämen hauptsächlich Naphtylene und Terpene in Betracht, da Olefine in den Erdölen nur wenig vorhanden seien.

Nach der Autooxydationstheorie von Engler verläuft die Bildungsreaktion folgendermaßen:



Die so zunächst entstehenden Disulfide oder Mol-oxyde gehen unter gleichzeitiger Bildung tiefergreifender Umwandlungsprodukte in die einfachen Sulfide oder Oxyde über.

Die Reaktion ist, wie Marcusson erwähnt, auch nach folgendem Schema möglich:



Gesättigte Kohlenwasserstoffe, Naphtene und Polynaphtene reagieren mit Schwefel oder Sauerstoff erst bei höherer Temperatur und zwar nach der Englerschen Theorie derart, daß sich unter Wasser- oder Schwefelwasserstoffabspaltung erst die ungesättigten Körper bilden, welche dann nach obiger Gleichung ihrerseits reagieren. Die gleiche Reaktion werde auch bei den Naphtenen eintreten können. Dies erklärt, warum in den meisten Erdölgebieten Schwefellagerstätten vorhanden sind oder schwefelwasserstoffhaltige Gase dem Boden entströmen. Auch enthalten alle Rohöle ohne Ausnahme Schwefel in wechselnden Mengen. Bei der Wanderung durch das Gestein kann ein Teil des Schwefels vom Bitumen als freier Schwefel gelöst werden.

So wurden als Träger des Schwefelgehaltes in Ölen verschiedener Herkunft von Maberly²⁶ Thiophane und Alkylsulfide, von Muelhaeuser²⁶ Thiophene gefunden. Ferner wurden in Ölen freier gelöster Schwefel bis zu 63%, Schwefelwasserstoff, Mercaptane, Schwefelkohlenstoff und Derivate, Sulfoxyanverbindungen und andere Schwefelverbindungen festgestellt²⁷.

Durch weitgehende Raffination²⁸ kann der Schwefelgehalt in Ölen bedeutend verringert werden, doch gelingt es bei den wenigsten Ölen ihn vollständig zu beseitigen.

Wir werden sehen, daß auch ein ganz geringer Schwefelgehalt bei der Verschlammung von Transformatorenölen mit größter Wahrscheinlichkeit sowohl direkt wie indirekt eine bedeutende Rolle spielt, denn diese Schwefelverbindungen werden vor allem durch Sauerstoff angegriffen und bilden dann öllöslichen, sowie öln unlöslichen Schlamm.

²⁶ B. 22, Seite 3908 (1889); C. II, 76 (1906).

²⁶ Dingl. pol. J. 302, Seite 11 (1894).

²⁷, ²⁸ Spanier, Zur Kenntnis der Wirkung des Schwefels auf Kohlenwasserstoffe und des Schwefelgehaltes der Erdöle, Dissertation, Karlsruhe 1910.

V. Über die Asphaltbildung in Erdölen.

Daß die Asphalte als ein weiteres Umwandlungsprodukt des Erdöles anzusehen sind, wird heute allgemein als feststehende Tatsache anerkannt. Man kann den Vorgang der Umwandlung des Erdöles, den Verdickungs- und Erhärtungsprozeß desselben vielerorts beobachten, so z. B. in Kanada⁸⁰, wo der Erde ein leichtes dünnflüssiges Erdöl entquillt, das von einer verdickten zähen Ölschicht überlagert wird, welche schon den Übergang zum Asphalt darstellt, der gleichzeitig auch fertig gebildet an gleicher Lagerstätte gefunden wird. Ähnliches ist am Pechsee von Trinidad zu beobachten.

Die Frage des Vorganges der Umwandlung ist jedoch bis heute noch nicht völlig geklärt und die Ansichten der verschiedenen Forscher gehen teilweise stark auseinander. Im allgemeinen nimmt man aber an⁸⁰, daß nach Verdunstung der leicht siedenden Anteile eine Oxydation, Polymerisation und Kondensation der zurückbleibenden schweren Öle stattgefunden habe, die durch Katalysatoren begünstigt wurde. Gleichzeitig muß aber, wie bereits erwähnt, mit einer Einwirkung schwefelhaltiger Stoffe gerechnet werden, da die meisten Asphalte weit schwefelreicher sind als Erdöle selbst. Vereinzelt findet man in der Natur jedoch Asphalte, welche einen sehr niedrigen Schwefelgehalt aufweisen, so daß man nicht annehmen kann, daß der Schwefel bei der Asphaltbildung immer oder ausschließlich beteiligt sei.

Diese Anschauung wird im besondern gestützt durch die Arbeiten Zaloziecki's⁸¹ und Charitschkoff's⁸², denen es ebenfalls gelang, das Vorhandensein von Naphtenen und Terpenen im Erdöl festzustellen. Von diesen Körperklassen kennt man nun, wie erwähnt, schon lange die Erscheinung des Verharzens und die Entdeckung ihrer Anwesenheit in den Kohlenwasserstoffen des Erdöls war eine natürliche Erklärung für das freiwillige Verharzen und Verpechen des Erdöls, besonders nachdem dieselben Forscher noch nachgewiesen hatten, daß es hauptsächlich die über 300° C siedenden Bestandteile des Erdöles sind, die der Polymerisation unterliegen. Bestätigt wurde dies durch Untersuchungen von Engler und Flachs⁸³ über den Asphalt aus dem Erdteer von Pechelbronn und aus dem Bitumen von Langenbrücken. Beide Produkte konnten nach einer besondern Trennungsmethode in einen schwefelhaltigen Asphalt und in ein schwefelfreies Pech zerlegt werden. Auf Grund dieser Zusammensetzung ist Engler der Ansicht, daß beide Produkte nebeneinander entstanden seien und der von ihm bezeichnete Bestandteil zum Teil noch durch Oxydation aus dem Pech. Letzteres sei als das Endprodukt eines Polymerisationsvorganges anzusehen, der entsprechend den Beobachtungen von Kronstein⁸⁴ durch die Autoxydation der geschwefelten Kohlenwasserstoffe zu Asphalt, durch den Sauerstoff der Luft, erst eingeleitet worden sei. Ganz ähnliche Vorgänge habe ich bei der Verschlämmung von Transformatorölen beobachtet.

⁸⁰ Mabery, Ch. Z. 1896.

⁸¹ Engler, Ch. Z. 1912, Seite 1188.

⁸² Dingl. pol. J. 293, Seite 114.

⁸³ Siehe Anmerkung 18.

⁸⁴ Verhandlungen des naturwissenschaftlichen Vereins Karlsruhe, 15, 1892.

⁸⁵ B. 1902, Seiten 4150 ff.

Diese Anschauungen jedoch erfordern, daß in den stark schlamm bildenden Ölen außer geschwefelten Kohlenwasserstoffen leicht polymerisierende Substanzen vorhanden sein müssen und daß Öle, die diese Körper nicht enthalten, widerstandsfähiger sein müssen gegenüber der Oxydation.

Nach Marcusson sind diese Bedingungen tatsächlich zutreffend, denn er erwähnt, daß die großen Verschiedenheiten der Asphalte auf das verschiedene Mischungsverhältnis der unveränderten Erdölbestandteile und der Umwandlungsprodukte zurückzuführen seien und daß nicht alle Erdöle zur Asphaltbildung neigen. Es seien vornehmlich diejenigen, welche reich an ungesättigten Kohlenwasserstoffen (diese fallen für Transformatoröle weg*), Schwefelverbindungen, sowie Naphtenen und Polynaphtenen sind. Marcusson erwähnt, daß dagegen die auf paraffinischer Grundlage aufgebauten Erdöle sehr widerstandsfähig bezüglich Asphaltbildung seien. Dies bestätigte sich auch in der Natur, da Naturasphalte in der Regel Paraffine nicht oder nur in kleinen Mengen enthalten.

VI. Über die Wirkung von Metallen, Metallsalzen und Metallseifen auf den Verlauf der Oxydation von Erdölen.

Über den Einfluß von Metallen bei der Oxydation von Ölen, sei es bei normaler oder erhöhter Temperatur, ist schon sehr viel gearbeitet worden. Das dabei zusammengetragene Tatsachenmaterial ist so groß, daß ein genauer Überblick kaum möglich ist.

In jüngster Zeit wurden nun die Untersuchungen von neuem aufgenommen und zwar von v. Heyden und Typke⁸⁵ und von Stäger⁸⁶. Ich verweise speziell auf die in diesen beiden Arbeiten sehr übersichtlich zusammengestellten Literaturangaben über bereits auf diesem Gebiete veröffentlichte Arbeiten. Bei näherem Vergleich dieser Arbeiten fällt auf, daß die meisten Forscher nicht dieselbe Reihenfolge der Löslichkeit von Metallen in anoxydierten Ölen festgestellt haben. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß die jeweils zur Untersuchung herangezogenen Öle verschiedener Herkunft und auch verschiedener Zusammensetzung gewesen sind. Leider unterließen es fast alle Autoren, die Öle so zu charakterisieren, daß es möglich wäre, nachträglich noch genauer festzustellen, was für Öle sie jeweils untersuchten. Der Wert der aufgezählten Tatsachen bleibt also sehr beschränkt. In Einem sind sich alle Autoren einig, nämlich, daß Kupfer in beliebiger Form angewendet z. B. als Seife, als Kupferoxyd, als reines Metall oder in Kombination mit anderen Metallen, die Verschlämmung außerordentlich beschleunigt. Sie schreiben diese Erscheinung hauptsächlich der katalytischen Wirkung des Kupfers zu. Ob aber das Kupfer an der Reaktion auch selbst teilnimmt, ist noch nicht einwandfrei festgestellt. Ich habe z. B. in den von mir untersuchten Schlämmen nie Kupfer in gebundener Form vorgefunden, während z. B. Stäger

⁸⁵ Petroleum 9, Seite 320.

⁸⁶ Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins No. 3 (1924).

* Wenn nicht auch die eine Formolizahl erhöhenden Kohlenwasserstoffe damit gemeint sind.

bei gewissen Ölen eine Lösung von Kupfer annimmt. Auch in von mir untersuchten Schlämmen fand ich hie und da mechanisch beigemengtes Kupferoxyd, dagegen nie das Metall als Salz einer Säure. Es ist bekannt, daß Naphtensäuren leicht Kupfersalze bilden, was besonders Budowski³⁷ zeigte. Wie wir sahen, entstehen jedoch Naphtensäuren bei der Oxydation nur in ganz geringen Mengen oder gar nicht. Aus den von Stäger angeführten Differenzen der Gewichte von Kupferplatten vor und nach dem Erhitzen mit einem sehr leicht oxydierbaren, viel Schlamm bildenden Öle ist zu schließen, daß wohl nur ganz geringe Mengen Kupfer tatsächlich gelöst wurden und an der Reaktion teilnahmen. Auch v. Heyden und Typke haben in den Ölen, die mit Kupfer alleine, und mit diesem in Kombination mit anderen Metallen, erhitzt worden waren, nach Unterbrechung der Oxydation höchstens einen „Hauch“ Asche feststellen können, trotzdem die Öle starke Oxydationserscheinungen zeigten. Die starke Verschlämmung der Öle in Gegenwart von Kupfer wird demzufolge zur Hauptsache eine katalytische Wirkung sein.

Eine ganz andere Stellung im Verhalten gegenüber dem Öle bei der Oxydation nimmt das Blei ein. Hier haben viele Autoren dieselben Resultate erhalten, indem sie eine starke Löslichkeit des Bleis im Öle feststellten. Es zeigte sich besonders bei der Arbeit von Stäger, daß in Gegenwart von Blei selbst stark schlammbildende Öle auch nach 1000 Stunden Erwärmung auf 112° C sich verhältnismäßig wenig verfärbt hatten. Bei einem Paraffinbasisöle (Stäger selbst erwähnt allerdings nicht, daß es sich um ein solches handle, aber aus den Analysendaten geht dies klar hervor) war der ausgefallene Schlamm hellgelb und schmierig. Stäger erwähnt, daß die gebildeten Säuren als Bleisalze ausfallen und daß sich bei der Oxydation intermediär Bleisuperoxyd und Bleioxyd bilden. Die Untersuchung des Schlammes ergab einen großen Blei- und Sauerstoffgehalt. Es darf also angenommen werden, daß besonders in Ölen mit Paraffinbasis das Blei als Salz der gebildeten Säuren gelöst wird. Zum Teil fallen diese Salze als hellgelbe Schlämme aus. Bei einem weiteren von demselben Autor untersuchten Öle mit Naphtenbasis (auch hier erwähnt Stäger nicht, daß es sich um ein solches handle, was aber ebenfalls aus dessen charakteristischen Konstanten zu schließen ist) bleibt das bei dem Paraffinbasisöl intermediär entstehende Bleioxyd auch nach 1000 Stunden noch erhalten. Daraus können wir schließen, daß Blei auf Öle mit verschiedenem Charakter, bei der von Stäger ausgeführten Oxydationsmethode, verschiedene Wirkung ausübt. Da es mir vor allem wichtig erschien auch die Wirkung des Bleis auf reine Paraffinbasisöle und hochraffinierte Naphtenbasisöle bei höherer Temperatur in Gegenwart von Luft festzustellen, habe ich die Paraffinbasisöle No. 7 und No. 5 und das Naphtenbasisöl No. 13 (siehe Tabelle 5) nach der Sludge-Test-Methode in Gegenwart von Blei oxydiert und dabei feststellen können, daß das Blei von den beiden Paraffinbasisölen stark angegriffen wurde, indem sich bleisaure Salze bildeten, währenddem das Blei vom Naphtenbasisöl unter den gleichen Versuchsbedingungen gar nicht angegriffen wurde. Damit

³⁷ Siehe Anmerkung 15.

ist bewiesen, daß meine Deutung der Stägerschen Resultate wohl das richtige trifft. Näheres über diese Versuche findet sich im experimentellen Teil, Kapitel I, Abschnitt 6.

Der Einfluß anderer Metalle auf erhitzte Öle in Gegenwart von Sauerstoff scheint weniger charakteristisch zu sein. Stäger führt an, daß vor allem Kupfer, Messing, Blei, Reotan, Konstantan und Zinn asphaltbildend wirken sollen. Diese Feststellungen stehen scheinbar mit den von Rodmann³⁸ und den vom englischen Transformatorenölkomitee³⁹ mitgeteilten Resultaten im Widerspruch. Vielleicht ist der Unterschied nur darauf zurückzuführen, daß die verschiedenen Autoren Öle mit verschiedener Basis und von verschiedenem Raffinationsgrad für diese Versuche verwendeten. Vor allem ist die Tatsache wichtig, daß Blei und Kupfer bei der Oxydation der Öle sich verschieden verhalten. Währenddem Kupfer die Oxydation immer beschleunigt und die Schlammbildung bei schlecht raffinierten oder Naphtenbasisölen verstärkt, wobei es selbst nur schwach angegriffen wird, geht Blei bei Paraffinbasisölen sicher in die Bleisalze der bei dem Oxydationsprozeß entstehenden Säuren über.

In jüngster Zeit haben v. Heyden und Typke⁴⁰ zwei Arbeiten über die Wirkung von Metallsalzen und Metalleisen auf Transformatorenöle bei höherer Temperatur (120°) im Sauerstoffstrom veröffentlicht und eine Reihe interessanter Resultate mitgeteilt. Leider unterließen es die Verfasser, genügend genaue Angaben über die Natur der verwendeten Öle zu machen, so daß man nicht in der Lage ist zu entscheiden, ob sie z. B. Naphtenbasis- oder Paraffinbasisöle anwendeten, dadurch aber kann man die mitgeteilten Resultate auch nicht theoretisch auf ihre Allgemeingültigkeit auswerten. Es sei darum an dieser Stelle auf die Originalarbeiten verwiesen.

VII. Zusammenfassung des theoretischen Teiles.

Transformatorenöle bestehen aus Paraffinkohlenwasserstoffen, Naphten- und Polynaphtenkohlenwasserstoffen und mehr oder weniger bedeutenden Mengen schwefelhaltiger Körper. Die beiden Hauptgruppen können einzeln, eventuell mit Schwefelverbindungen gemischt, oder alle drei in wechselnden Mengen gemischt vorkommen, je nach der Herkunft der Erdöle, ihren Siedegrenzen und ihrem Raffinationsgrad.

Es seien nochmals kurz die Erscheinungen erwähnt, die diese Körper einzeln bei der Oxydation und darum bei den bisherigen Transformatorenölprüfungsmethoden zeigen

1. Die schwefelhaltigen Körper, welche wenigstens zum Teil auch die Träger der geringen Sauerstoffmengen sind, die ein auch hoch raffiniertes Transformatorenöl fast immer aufweist und die Marcusson als neutrale Erdölharze bezeichnet, gehen bei der Oxydation in saure schwefelhaltige Körper über. Diese sind nach Unterbrechung der Oxydation auch als Zwischenstufen anwesend. Die

³⁸ Electric Journal 51 (1923).

³⁹ The Journal of the Institution of Electrical Engineers, Vol. 61, Seite 661 (1923).

⁴⁰ Petroleum, No. 18 und 20, Seiten 857 und 953 (1924).

bereits hochoxydierten, schwefelhaltigen, sauren Produkte sind zum Teil als feste Ausscheidungen, also als Schlamm im oxydierten Öle vorhanden, teilweise sind sie im Öle aber kolloidal löslich. Sie fallen nach Benzinzusatz aus, sind also benzinunlöslich. Dies trifft nicht zu für weniger weit oxydierte Produkte, also für die Zwischenstufen. Diese sind im Benzin löslich, können durch letzteres nicht gefällt werden. Durch Fullererde sind sie extrahierbar und verlieren nach der Extraktion ihre Benzinlöslichkeit. Sie können in geringen Mengen schon im angelieferten Öle, also vor Beginn der eigentlichen Oxydation, vorhanden sein. Ich nannte sie dann „im Öle vorgebildete Schlämme“. Sie sind unter Umständen, durch sehr langsame Sauerstoffaufnahme des Öles, z. B. beim Stehen desselben an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, entstanden. Gelöste, sowie ausgefallene Produkte sind verseifbare Säuren. Durch fortgesetztes Erhitzen unter Sauerstoffzutritt gehen letzten Endes alle diese Körper langsam unter Wasserabspaltung in Anhydride über, die ihrerseits ebenfalls verseifbar sind. Durch weiteres Erhitzen lagern sie sich in bei gewöhnlichem Druck unverseifbare schwefelhaltige Asphaltene um.

Die öl- und benzinlöslichen Teile dieser Oxydationsprodukte sind rotbraune, harzige, in der Wärme zähflüssige Körper.

Die öl- und benzinunlöslichen Produkte, ihre Anhydride und die aus letzteren entstehenden Asphaltene sind, durch Filtration vom Öle getrennt, dunkelbraune voluminöse Pulver. Nach dem Lösen in Chloroform oder Benzol und Abdestillieren der letzteren sind sie tief schwarze, glänzende in der Hitze nicht schmelzende Körper.

2. Bei der Oxydation von naphthen- und polynaphthenhaltigen Erdölen bilden sich vor allem die als Polynaphthensäuren angesprochenen sauren, bei hochsiedenden Ölen sich schlammartig ausscheidenden Produkte. Dabei werden auch hier saure Zwischenprodukte gebildet. Die Polynaphthensäuren sind schwefelfreie verseifbare Säuren. Sie sind nach der Oxydation im heißen Öle fast völlig gelöst, scheiden sich jedoch, wenn große Mengen entstanden sind oder beim Erkalten des Öles, aus. Ein Teil der Polynaphthensäuren bleibt aber auch dann im Öle gelöst. Durch Zusatz von Benzin sind auch sie fällbar.

Nur die ausgefallenen oder durch Benzin fällbaren schwefelfreien sauren verseifbaren Oxydationsprodukte (Polynaphthensäuren) nennt Charitschkoff „Asphaltogensäuren“ da sie stark zur Asphaltbildung neigen, während nach Marcusson letztere, sowie auch die schwefelhaltigen Produkte zu den Asphaltogensäuren gehören. Das Wort „Asphaltogensäuren“ ist also ein ganz verschieden aufgefaßter Begriff, was mich veranlaßte, weiter unten nochmals darauf zurückzukommen.

Die öl- und benzinlöslichen Zwischenprodukte die, wie die schwefelhaltigen Verbindungen, bei fortschreitender Oxydation öl- und benzinunlöslich werden, sind nach der Adsorption durch Fullererde ebenfalls sauer-reagierende, rotbraune, harzige, in der Wärme zähflüssige Körper.

Die ölunlöslichen benzinunlöslichen Polynaphthensäuren stellen hellbraune flockige Pulver dar. Sie sind nach dem Lösen in Chloroform und nach dem Abdunsten desselben ziemlich spröde, mattglän-

zende, dunkelrotbraune Körper. Sie sind in der Hitze nicht schmelzbar.

Im Verlaufe der Weiteroxydation unter Erhitzung lagern sich auch diese Produkte in verseifbare Anhydride und nachher in Asphaltogene um.

Schwefelhaltige Schlämme und Polynaphthensäuren spalten während ihrer Entstehung Kohlen-säure, sowie geringe Mengen flüchtige und öllösliche, nicht schlammartige Säuren ab. Ihre Entstehung ist sehr wahrscheinlich auf die Anwesenheit offener Seitenketten zurückzuführen.

3. Die Paraffinkohlenwasserstoffe gehen durch Oxydation in Säuren der Fettsäurereihe über. Diese Säuren sind im Öl löslich, durch Benzin nicht fällbar und durch Fullererde, nach der in dieser Arbeit ausgeführten Extraktionsmethode, nur in geringen Mengen adsorbierbar. Wie Grün gezeigt hat, entstehen außer diesen Säuren auch Wach-ester. Diese sind ebenfalls löslich im Öl und durch Benzin nicht fällbar.

Alle diese Produkte sind verseifbar und werden, falls ein oxydiertes Öl nach Marcussons Methode der Asphaltuntersuchung aufgearbeitet wird, auch als Asphaltogensäuren mitbestimmt. Wenn es sich bei paraffinkohlenwasserstoffhaltigen Ölen nicht um ganz reine Paraffinöle handelt, wenn sie also z. B. größere Mengen schwefelhaltiger Körper oder Naphthen- sowie Polynaphthenkohlenwasserstoffe enthalten, so bleibt die Bildung der Säuren der Fettsäurereihe anfangs fast vollständig aus. Dies erklärt zum Teil die Tatsache, daß in Röhölen, welche bekanntlich meistens große Mengen Erdölharze enthalten, bis jetzt Säuren der Fettsäurereihe nur in Spuren nachgewiesen wurden.

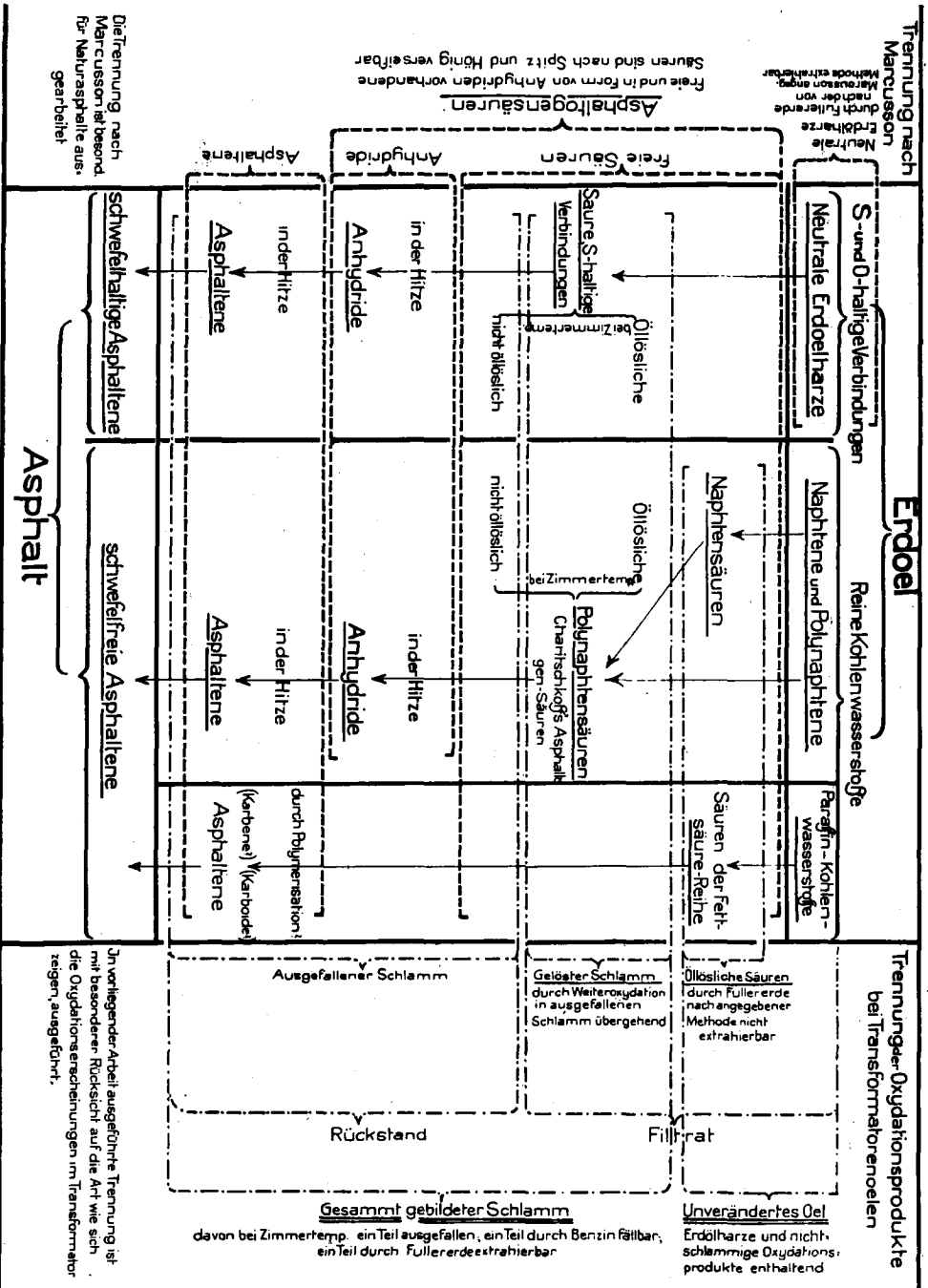
Aus den durch Oxydation gebildeten Fettsäuren können sekundär noch andere Körper entstehen, die auf Grund ihrer Eigenschaften (vollkommene Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln) als Karboide anzusprechen sind. Sie entstehen jedoch nur unter gewissen Umständen und bei der Prüfung der Öle nach den bisherigen Methoden, welche alle einer verhältnismäßig kurzen Anoxydation entsprechen, nur in ganz geringen Mengen.

Aus dieser Zusammenstellung und auch der schematischen Darstellung in Tabelle 2 läßt sich ersehen, daß bei Gemischen der drei besprochenen Körperklassen die Erscheinungen der Oxydation an Mineralölen sehr mannigfaltig sein können. Es lassen sich sämtliche an Hand der Tabelle, auch in der Natur auftretenden Erscheinungen bei der Asphaltbildung überblicken. Die verschiedenartige Zusammensetzung der Naturasphalte wird daraus auch leicht verständlich. So läßt sich z. B. der Schluß ziehen, daß aus einem Erdöl, welches reich an schwefelhaltigen Verbindungen ist, der entstehende Asphalt schwefelreich sein muß. Sind Naphtene und Polynaphtene in überwiegender Menge anwesend und tritt dabei die Menge der schwefelhaltigen Körper zurück, so muß der entstehende Asphalt geringen Schwefelgehalt aufweisen.

Dies erklärt den so stark wechselnden Schwefelgehalt der Asphaltene in ungezwungener Art.

Wenn wiederum ein Erdöl reich an Paraffinkohlenwasserstoffen ist, so wird der Asphaltbildung besonderen Widerstand entgegengesetzt, was den von Marcusson beobachteten Naturerscheinungen entspricht.

Tabelle 2. Die Umwandlung von Erdöl in Asphalt (schematisch) und die Trennung der einzelnen entstehenden Körpergruppen mit besonderer Berücksichtigung der Oxydation von Transformatorölen.



Da bei der Umwandlung eines Erdöles in Asphalt immer alle Stufen und Zwischenprodukte der einzelnen Gruppen vorhanden sind, mit anderen Worten die Oxydation nach und nach gleichmäßig fortschreitet und nicht sprungweise verläuft, so erklärt sich auch, daß Naturasphalte, je nach ihrem Alter und der Zusammensetzung ihrer Ausgangsprodukte außer Karbenen, Karboiden, schwefelhaltigen und schwefelfreien Asphaltene und Anhydriden auch noch Asphaltogensäuren von wechselndem Schwefelgehalt, sowie Erdölharze und unverändertes Erdöl enthalten.

Bei der Bildung der Asphaltite ist es möglich, daß die Umwandlung nicht nur in senkrecht verlaufender Richtung (siehe Tabelle 2) vor sich geht, sondern daß die verschiedenen auftretenden Produkte sich auch untereinander kondensieren und polymerisieren, so daß z. B. saure schwefelhaltige mit sauren schwefelfreien Oxydationsprodukten Verbindungen eingehen. Auch ist es möglich, daß der Schwefel in der Hitze abgespalten wird⁴¹ und als Schwefelwasserstoff dann von neuem auf entstandene ungesättigte Kohlenwasserstoffe einwirkt, so daß wiederum neue schwefelhaltige Verbindungen entstehen.

Wenn man einen in der Natur entstandenen Asphalt und ein durch Luft oder Sauerstoff bei höherer Temperatur anoxydiertes Öl vergleicht, so zeigt sich, trotzdem der Verlauf der Umwandlung im Prinzip derselbe ist, doch ein auffallender Unterschied. So ist der hohe Gehalt an freien Säuren oxydierter Destillate gegenüber denjenigen in Naturasphalten bemerkenswert. Es zeigte sich jedoch, daß bei der künstlichen Herstellung von Asphalt aus Erdölrückständen nach dem Verfahren von Mabery und Byerley⁴² bei fortschreitender Oxydation keine Anreicherung des Sauerstoffs im Asphalt stattfindet, trotzdem die Behandlung der schweren Rückstände mit Luft bei 230° C und 340° C vor sich geht. Gurwitsch sagt: „Der Oxydationsprozeß verläuft somit hier wesentlich anders als bei der Luftbehandlung der Destillate, wo uns als Haupteffekt stets eine Bildung von Säuren entgegentritt.“ Gurwitsch erwähnt ferner, daß in den Erdölen und Rückständen, welche an Harzstoffen bereits reich seien, höchst wahrscheinlich Oxydationsprozesse gegenüber der Polymerisation zurücktreten.

Bei der Anoxydation von Transformatorenölen, die meistens ziemlich gut raffinierte Destillate mit niederem Harzgehalt darstellen, tritt tatsächlich die Oxydation und Säurebildung gegenüber der Polymerisation nicht so stark zurück wie bei Asphalt, doch zeigen sich auch bei den geringen Mengen anwesender Harze ganz ähnliche Erscheinungen wie sie Gurwitsch anführt und wie sie im experimentellen Teil beschrieben werden.

Aus Marcussons⁴³ Untersuchungen geht jedoch hervor, daß künstliche Erdölasphalte auch einige Prozent Säuren enthalten können, daß diese Säuren aber in Erdölasphalten nicht frei, sondern in Form von Laktone vorhanden sind, so daß Erdölasphalte kleine Säuregrade aber bedeutende Verseifungszahlen aufweisen.

Zweifellos spielt bei der Verschiedenheit dieser Vorgänge auch die Geschwindigkeit eine Rolle,

mit der die Umwandlungen vor sich gehen. In der Natur geht die Oxydation, trotzdem sie sich an unraffinierten, also an leicht angreifbaren Ölen vollzieht, bedeutend langsamer vor sich, da die Sauerstoffzufuhr beschränkt und die Temperaturen relativ nieder sind. Lange Zeit und höherer Druck können andererseits die Anhydrierung, Laktonebildung, Polymerisation und Kondensation der gebildeten Produkte begünstigen. Bei einer rascher verlaufenden Oxydation, die durch Blasen der Öle mit Luft oder Sauerstoff bei erhöhter Temperatur und Atmosphärendruck oder bei Dauererhitzungen an der Luft bei erhöhter Temperatur, also bei irgend einer der heute in Anwendung stehenden Transformatorenölprüfungsmethoden, vor sich geht, sind die Bedingungen zur Polymerisation und Laktonebildung zweifellos weit ungünstiger, so daß ein Ansteigen der Säurezahl in Erscheinung tritt. Dazu gesellt sich außerdem der Umstand, daß je höher die Oxydationstemperatur ist, desto leichter Kohlenwasserstoffe gespalten und zu niederen Säuren oxydiert werden, was besonders im experimentellen Teil gezeigt werden wird. Ein weiterer Beweis für die große Schnelligkeit, mit der die Umwandlung der Öle in Asphalt durch irgend eine Oxydationsmethode bei höherer Temperatur unter Luftzutritt vor sich gehen kann, ist das Vorhandensein sämtlicher Zwischenstufen und Endprodukte des Vorganges schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit, wenn die Schlammbildung einmal eingesetzt hat. Dies ist auch der Fall, selbst wenn die gesamte Menge der Oxydationszwischen- und Endprodukte nur einen ganz geringen Prozentsatz des Öles ausmacht. Der Zeitpunkt des Beginns dieser Schlammbildung kann jedoch durch geeignete Raffination bedeutend verschoben werden, worüber sich auch im experimentellen Teil nähere Angaben finden.

Was den ganzen Verharzungs- und Verschlammsprozeß bei der Oxydation so kompliziert erscheinen läßt, beruht darauf, daß es bis jetzt nicht möglich gewesen ist, die einzelnen entstehenden Produkte scharf voneinander zu trennen. Dies wird auch kaum je möglich sein. Die Folge davon, ein zweiter erschwerender Faktor, ist die mangelhafte Nomenklatur der entstandenen Produkte. Dies zeigt folgendes Beispiel: Wenn wir nach Marcussons Trennungsmethode, welche, ich betone dies ausdrücklich, besonders für die Trennung der einzelnen Bestandteile von Naturasphalten ausgearbeitet ist, ein oxydiertes Transformatorenöl untersuchen und durch Verseifen des Öles die gebildeten Säuren als Asphaltogensäuren oder ihrer Anhydride bestimmen, so erhalten wir tatsächlich ein Gemisch von verseifbaren, schwefelhaltigen und von verseifbaren, schwefelfreien sogenannten Asphaltogensäuren. Zu ihnen gelangen durch die Verseifung möglicherweise noch geringe Mengen freie Naphtensäuren und freie Säuren der Fettsäurereihe, sowie Wachsester. Nach dieser Methode fallen also alle entstandenen verseifbaren Produkte unter den Sammelbegriff Asphaltogensäuren. Daß diese Asphaltogensäuren nichts Einheitliches sind, ist aus dem Gesagten erklärlich.

Dem ist gegenüber zu stellen, daß Charitschkoff speziell die durch Kondensation von Naphtensäuren entstehenden Polynaphtensäuren als Asphaltogensäuren bezeichnet. Es würden also nach ihm diese Säuren ein verhältnismäßig einheitliches Produkt sein, wobei schwefelhaltige saure Ver-

⁴¹ Prothière, C. 1903, I, Seite 492.

⁴² Am. 1896, Seite 141.

⁴³ Ch. Ztg. 1914, Seite 813

bindungen usw. nicht inbegriffen wären. Asphaltogensäuren wäre also in diesem Falle eine nur für wenige Körper derselben Klasse zutreffende Bezeichnung.

Aus diesen Gründen habe ich auch die Bestimmung der Asphaltogensäuren nach Marquison weggelassen und die Aufarbeitung und Untersuchung

der oxydierten Ölproben mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse, wie sie sich in einem im Transformator befindlichen, oxydierten Öle zeigen, ausgeführt.

Ich verweise im besonderen auf das diesen Teil der Arbeit besprechende Kapitel.

C. Experimenteller Teil.

I. Oxydationserscheinungen beim Blasen der Öle mit Sauerstoff oder Luft.

1. Apparatur und Ausführung der Oxydation.

a) Bau des Thermostaten.

Ich habe zur Ausführung dieser Arbeit einen für diesen Zweck geeigneten Ofen gebaut, der so konstruiert ist, daß die Ölproben während der Oxydation in einem elektrisch geheizten Luftbade auf konstanter Temperatur gehalten werden. Die sonst üblichen Ölbäder zeigen immer gewisse Nachteile.

Diese Nachteile sind:

1. Das Absetzen von Schlamm und Krusten, was schlechte Wärmeübertragung und langsam erfolgende Verteilung der Wärme zur Folge hat.

2. Die damit zusammenhängend- Unkonstanz der Temperatur, die außerdem, wenn das Bad mit Gas geheizt wird, von den Schwankungen des Gasdruckes abhängig ist.

3. Das Entwickeln großer Mengen Öldämpfe, wenn bei hoher Temperatur oxydiert wird. Letzteres bewirkt indirekt ebenfalls ein Schwanken der Temperatur, da die nötige Ventilation des Raumes ein Konstanthalten der Temperatur erschwert. Der Bau des Ofens und die Art der Temperaturregelung ist im folgenden an Hand von Figur 1 kurz beschrieben.

Der Ofen O besteht aus einem runden ca. 23 cm hohen Aluminiumgefäß von 26 cm Durchmesser. Seite und Boden sind außen mit 26,5 m Chromnickeldraht von 0,5 mm Durchmesser gleichmäßig bewickelt. Die Wicklung ist in zwei gleich lange Stücke von je 13,25 m zerlegt, wodurch mit den Schaltern S es ermöglicht ist, die beiden so entstandenen

Widerstände hintereinander oder parallel zu schalten. Durch diese zwei verschiedenen Möglichkeiten der Schaltung erhält man zwei Temperaturstufen, die eine bis ca. 100°, die zweite bis über 250°, so daß z. B. bei tiefen Ofentemperaturen durch den Regulierwiderstand RW nur wenig Strom verbraucht wird. Das mit dem Heizdraht umwickelte Luftbad ist allseitig mit einem 5 cm dicken Mantel von Diatomitstein zur Verhinderung großer Abstrahlung umgeben. Auch der mit neun gleich großen Löchern versehene 3 cm dicke Deckel ist mit Diatomitstein ausgefüllt. Durch das in der Mitte des Deckels sich befindende Loch wird das Thermometer eingesteckt, während durch die andern Löcher die langen Hälse der auf Figur 3 abgebildeten Kolben 3 oder 4 herausragen. Das isolierte Aluminiumluftbad befindet sich in einem zweiten auf drei Füßen stehenden runden Kasten aus starkem Eisenblech.

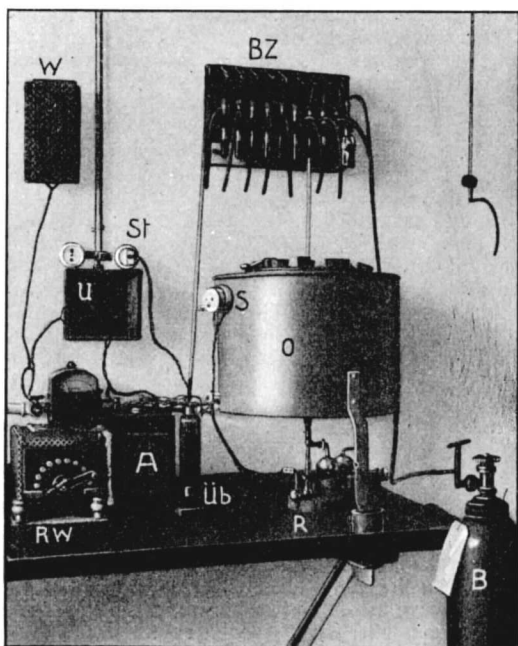
Die Feinregulierung geschieht mit dem unter dem Ofen sich befindenden Regulator R. Er besteht im wesentlichen aus einer im Ofen angebrachten, von dessen Wandung überall ca. 3 cm entfernten Büchse aus sehr dünnem Kupferblech. Die Büchse ist gefüllt mit Stickstoff und steht durch ein Kupferrohr in luftdichter Verbindung mit dem außerhalb des Ofens sich befindenden Glasteile des Regulators. Dieser besteht in der Hauptsache aus einem mit Quecksilber gefüllten und an beiden Schenkeln mit eingeschmolzenen Platinelektroden versehenen kapillaren U-Rohr. Ein Glasventil verhindert bei eventuell erfolgender Außerbetriebsetzung des Ofens das Zurücksteigen des Quecksilbers in die Metallbüchse. Die geringere oder stärkere Füllung der Büchse mit Stickstoff, je nach der gewünschten Temperatur, geschieht aus einem in Form von zwei Glaskugeln angebrachten Gasbehälter. Die eine, durch Glashahn verschließbare, an dem aus dem Ofen ragenden Schenkel des Regulators angebrachte Kugel ist mit Stickstoff gefüllt und kommuniziert mit der zweiten mit Öl gefüllten Kugel. Durch Aufsaugen des Öles und Schließen des Hahnes kann die Quecksilbersäule beliebig emporgehoben werden, um Stromschluß oder Stromunterbrechung zu bewirken.

Die Einstellung des Ofens auf eine bestimmte Temperatur, z. B. 120° C, geschieht folgendermaßen: Da die Temperatur über 100° C liegt, werden die beiden Wicklungen parallel geschaltet. Mit dem Regulierwiderstand RW wird die Temperatur des Ofens auf ca. 110° C eingestellt. Der Strom fließt aus dem Stecker St durch die Ofenwicklung, durch Regulierwiderstand RW, Ampèremeter und durch den kleinen Widerstand W an der Wand in den Stecker zurück. Dann wird die Quecksilbersäule im Regulator R. hochgehoben, so daß der Schwachstromkreis: Akkumulator - Elektromagnet im Umschalter U geschlossen wird. Der Elektromagnet*) tritt in Tätigkeit und schaltet den kleinen Widerstand W an der Wand aus dem Heizstromkreis aus. Infolgedessen steigt die Stromstärke resp. Temperatur im Ofen, das Stickstoffvolumen in der Büchse vergrößert sich und drückt die Quecksilbersäule im Regulator nach unten. Es folgt Unterbrechung des Schwachstromkreises. Die Wirkung des Elektromagneten im Umschalter U ist aufgehoben, der Kontakt wird gelöst und dadurch der Widerstand W in den Stromkreis eingeschaltet. Die Stromstärke sinkt und somit auch die Temperatur im Ofen, bis der Elektromagnet den Widerstand W von neuem ausschaltet. Bei geeigneter Kombination der Einstellungen am Regulierwiderstand RW, am Schalter S und Regulator R können Temperaturen zwischen 30° C und 250° C konstant gehalten werden. Bei genauer Einstellung betragen die Temperaturschwankungen nicht mehr als 0,5° C.

b) Beschickung des Thermostaten.

Das Einsetzen der Ölproben in den Thermostaten gestaltet sich kurz erwähnt folgendermaßen: Zwecks Befestigung des Deckels an dem Stabe eines Statives wird das im mittleren

*) Neuerdings wird an Stelle des Elektromagneten ein auf geeignete Art geschalteter Heräus-Stromregler benutzt.

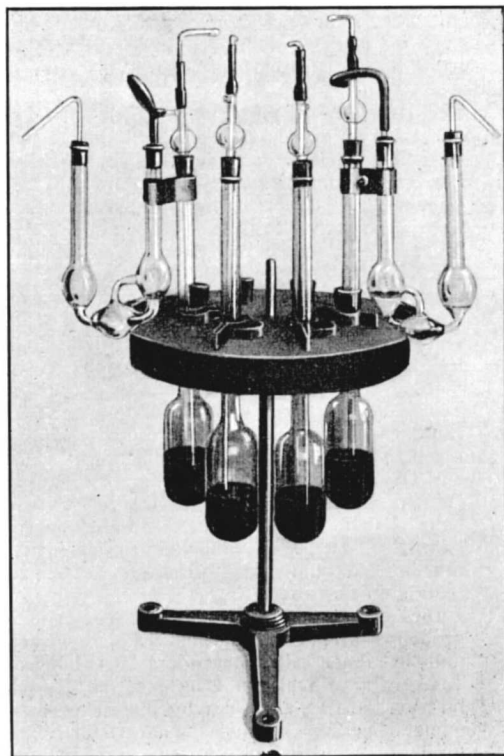


Figur 1. Ofen zur Oxydation der Ölproben.

Loch befindliche Thermometer entfernt, der Deckel des Luftbades abgehoben und in horizontaler Lage von dem erwähnten Stativ getragen. Die die gewogenen Ölproben enthaltenden Jenaer Kolben, wie sie zu allen Oxydationen verwendet wurden und von denen wir in Figur 2 und 3 einige abgebildet sehen, werden ohne Luftzuführungsröhrchen von unten durch die Löcher des Deckels durchgestoßen und dann in geeigneter Höhe, ca 5—6 cm oberhalb des eigentlichen Kolbens, von den Klammern KI (Figur 3) festgehalten. Die Luftzuführungsröhrchen werden eingesetzt und der Deckel samt Kolben auf das Luftbad gebracht. Die Kolben hängen also, von Klammern in geeigneter Höhe gehalten, durch den Deckel frei in das Luftbad hinein. Falls die bei der Oxydation entstehenden flüchtigen Säuren mitbestimmt wurden, befestigte ich die Péligrötöhren, wie aus Figur 2 und 3 ersichtlich ist, am Kolbenhals. Durch ein Stück Schlauch wurde der aus dem Kolben tretende, die flüchtigen Säuren mitführende Sauerstoff in die Péligrötöhren geführt. In die letztere wird eine genau gemessene Menge $\frac{n}{2}$ -alkoholische Kalilauge mittelst einer Pipette hineingebracht, und dann werden die Verbindungen mit den Blasenzählern BZ (Figur 1) hergestellt.

c) Die Sauerstoff- oder Luftzufuhr.

Der Sauerstoff strömt aus der Bombe B durch eine Waschflasche mit Kalilauge 1:1, um eventuelle Spuren von Kohlen-säure zu entfernen, und durch ein Verteilungsrohr in die acht mit konz. Schwefelsäure gefüllten Blasen-zähler. Die gewünschte Gasgeschwindigkeit kann mit kleinen Schrauben-quetschhähnen einreguliert werden. Die Zufuhr des Gases aus der Bombe wird so reguliert, daß immer ein gewisser Überschuß vorhanden ist, der (in Figur 1) bei UEB entweicht. Dem Entweichen ist durch eine Quecksilbersäule von ca. 15 mm Höhe ein Widerstand entgegengesetzt, so daß das ganze Verteilungsrohr unter Sauerstoffdruck steht, wodurch jeder Blasen-zähler genug Sauerstoff zugeführt erhält.



Figur 2. Deckel des Ofens mit eingesetztem Kolben.

d) Genauigkeit der Blasmethoden und Vorteile derselben zur Beobachtung der Oxydationsvorgänge.

Alle Oxydationen, die zur Aufklärung der sich abspielenden Vorgänge in den zur Behandlung gelangten Ölen ausgeführt wurden, habe ich durch sogenanntes „Blasen“ der Öle durchgeführt, wie dies bei der Ausführung des Sludge-Test's oder bei der Verteerungszahl vorgeschrieben ist. Die Oxydationen wurden in dem oben beschriebenen Thermostaten ausgeführt. Es war aber vorerst notwendig, einige Versuche darüber anzustellen, ob die Menge des angewandten Öles und die Form des Gefäßes, in dem die Oxydation zur Ausführung gelangte, nennenswerten Einfluß habe auf den Verlauf der Oxydation. Aus den genau umschriebenen Ausführungsvorschriften für die zwei erwähnten Prüfungsarten für Transformatorenöle könnte dies geschlossen werden. Bei den Versuchen wurde ferner die Sauerstoffzufuhr innerhalb enger Grenzen gewechselt, um festzustellen, ob beim Blasen vielleicht doch ein sehr genau anzeigendes Meßinstrument für den Sauerstoff- oder Luftstrom nötig sei, oder ob es genüge, einen der in Laboratorien oft verwendeten Blasen-zähler zu benützen. Die Bestimmungen wurden mit einem schlechten Transformatorenöle ausgeführt, da es wahrscheinlich schien, daß ein merklicher Unterschied eher bei einem schlechten Öle auftreten werde, als bei einem Öle, welches der Oxydation großen Widerstand entgegengesetzt. Ich beschränkte mich auf die Bestimmung der Verteerungszahl, die ja für diese Art von Feststellung genügte. Ich wechselte das Gefäß, die Ölmenge und die Blasen-zahl, verarbeitete aber immer gleich große Mengen des anoxydierten Öles, so daß eventuell auftretende Unterschiede nur auf die Oxydationsmethode, nicht aber auf die Verarbeitungsweise zurückzuführen waren. Daß der Verlauf der Oxydation bei verhältnismäßig leicht angreifbaren Substanzen sehr davon abhängig ist, wie stark z. B. der oxydierend wirkende Gasstrom und wie seine Zusammensetzung ist, hat Grün⁴⁴ deutlich gezeigt. Ich möchte jedoch bemerken, daß bei jenen Versuchen die Schwankungen in der Stärke des oxydierenden Gasstromes zwischen den einzelnen Versuchen verhältnismäßig sehr groß waren, auf jeden Fall so bedeutend, daß im gleichen Verhältnis auf das Blasen der Verteerungszahl angewandt, ein auffallender, vom Auge leicht wahrnehmbarer Unterschied in der Anzahl der durch das Öl getriebenen Blasen bemerkt worden wäre. Auch wurden, wie bekannt, jene Versuche von Grün an Paraffin ausgeführt, welches leichter oxydiert wird, als ein gewöhnliches Transformatorenöl.

Die jeweils zu den Versuchen benützten Jenaer Glas-Kolben sind in Figur 3 abgebildet.

Tabelle 3 enthält alle Angaben über die angewendeten Gefäße, die zur Oxydation gebrachte Ölmenge und die Blasen-zahl pro Sekunde, sowie die dabei erhaltenen Versuchsergebnisse.

Es können folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Die Verteerungszahl, d. h. die Oxydierbarkeit eines Öles bei 70stündigem Blasen desselben im Sauerstoffstrom (zwei Blasen pro Sekunde) bei 120° C ist unabhängig von der Form des Gefäßes, in welchem die Oxydation ausgeführt wird.

⁴⁴ Siehe Anmerkung 10.

Tabelle 3. Bestimmung der Verteerungszahl eines Öles bei wechselnden Versuchsbedingungen.

Bezeichnung des Oxydationsgefäßes, siehe Figur 3	Menge des Öles g	Anzahl der Sauerstoffblasen pro Sekunde	Distanz des Einführungsrohres vom Boden mm	Verteerungszahl		Versuch No.
				Prozent		
1	150	2	3	0,37		1
2	75	2	3	0,39		2
3	75	5	3	0,38		3
3	75	3	30	0,38		4
3	25	3	3	0,37		5
3	25	5	3	0,37		6
3	75	2—3	ca. 3	0,38		7
3	75	2—3 von Versuch 7 eingeleitet	ca. 3	0,36		8
3	75	2—3 von Versuch 8 eingeleitet	ca. 3	0,37		9

2. Sie ist unabhängig von der Menge des zu oxydierenden Öles. Dazu ist jedoch zu bemerken, daß dies wahrscheinlich nicht mehr der Fall sein wird, wenn die Ölmenge bedeutend mehr als 150 g oder bedeutend weniger als 25 g betragen würde, doch darf die Ölmenge zwischen 20 und 160 g schwanken.

3. Die Verteerungszahl ist bis zu einem gewissen Grade unabhängig von der Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes. Es ist zu erwähnen, daß dies nur dann der Fall sein wird, wenn die Blasenzahl nicht wesentlich über fünf steigt und nicht bedeutend weniger als zwei pro Sekunde beträgt. Daraus ist zu schließen, daß es vollauf genügt, die Anzahl

der Blasen an Hand kleiner Blasenähler mit Hilfe von Schraubenquetschhähnen von Auge schätzungsweise oder mit der Stoppuhr zu regulieren.

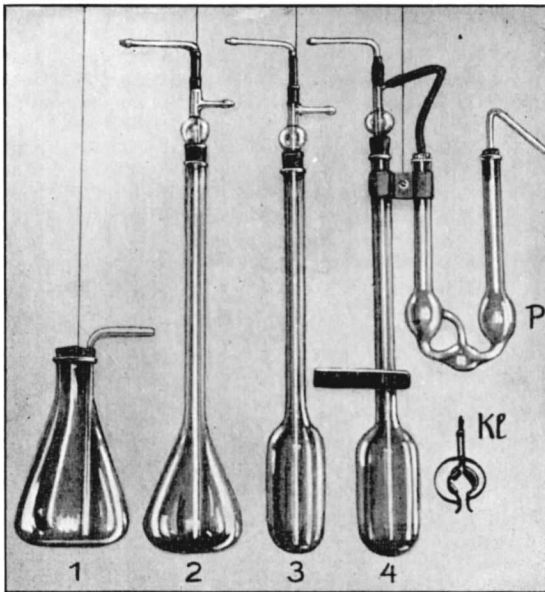
4. Es ist nicht nötig, daß das Sauerstoffeinleitungsrohr genau 3 mm über dem Boden des Gefäßes mündet, wie die Vorschrift lautet. Die Distanz kann zwischen 2 mm und 30 mm variieren, ohne daß die Oxydierbarkeit einen langsameren oder rascheren Verlauf nimmt.

Ferner ersehen wir aus den Versuchen, daß eine Anzahl von zwei Blasen Sauerstoff durch das erhitzte Öl gesandt, einen sehr großen Überschuß an Sauerstoff bedeutet. Dies macht gleichzeitig verständlich, daß weder die Form des Gefäßes, noch die Menge des Öles, noch die Höhe des Eintauchens des Sauerstoffeinleitungsrohres eine Rolle spielt. Auch die Versuche 7, 8 und 9 in Tabelle 3 bestätigen das Gesagte: Die drei mit 75 g beschickten Kolben wurden zu derselben Zeit im Ofen erhitzt und der Sauerstoffstrom, der aus dem einen Kolben trat, in den zweiten und von diesem in den dritten geleitet. Alle Verteerungszahlen zeigen dieselbe Höhe, woraus wir schließen können, daß zwei bis drei Blasen Sauerstoff pro Sekunde einen so großen Überschuß für eine Probe von 75 g Öl bedeuten, daß derselbe Sauerstoff benutzt werden könnte, um weitere zwei Proben von je 75 g Öl, im ganzen also 225 g Öl, anzuoxydieren.

Die bei der Oxydation entstehenden, bei Zimmertemperatur flüchtigen Säuren haben, wenn sie von neuem durch heißes Öl geleitet werden, keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Oxydationsvorganges. Sie bleiben im Öle auch nicht zurück, sondern entweichen aus den anschließenden zwei Kolben so, wie sie aus dem ersten Kolben entweichen. Wäre dies nicht der Fall, so müßten Versuch 7, 8 und 9 fortlaufend höhere Verteerungszahlen ergeben.

Trotz dieser Versuchsergebnisse wurde die Oxydation bei den untersuchten Ölproben immer gleich ausgeführt. Die Menge des Öles betrug 25 g, die Anzahl der Blasen zwei bis drei pro Sekunde. Das Sauerstoffeinleitungsrohr mündete 3—5 mm über dem Kolbenboden, es hatte einen inneren Durchmesser von 3 mm. Die einzige Variante bei den in Abschnitt 5 angeführten vergleichenden Oxydationsversuchen war die Höhe der Temperatur. Sie wurde jedoch während ein und demselben Versuche genau konstant gehalten. Auch wurden z. B. für die Bestimmung des Sludge-Tests die dort geltenden Bedingungen erfüllt; es wurden also 3,2 cm² dünnes Kupferblech zugesetzt und statt Sauerstoff Luft zur Oxydation verwendet. Die Luft wurde jedoch nicht durchgesogen, sondern wie beim Sauerstoff aus einer Bombe durchgedrückt, da dies einfacher in der Ausführung ist und die Blasenzahl besser zu regulieren gestattet.

Die langen Hälse der Kolben haben den großen Vorteil, daß sie als Kühler wirken und in ihnen alle, besonders bei höherer Temperatur flüchtigen Ölanteile, die jedoch im Verhältnis zur durchgeblasenen Gasmenge gering sind, sowie Oxydationsprodukte kondensiert werden und in den Kolben zurückgelangen. Es entweichen also auch in einem Gasstrom nur die bei Zimmer-



Figur 3. Verschiedenartige Oxydationsgefäße.

temperatur gasförmigen und niedrig siedenden Oxydationsprodukte in Dampfform.

Ich werde später noch ausführlich erwähnen, daß Blasmethoden eine Reihe von Vorteilen gegenüber Dauererhitzungen der Öle beim Stehen an der Luft haben, denn man ist nur in ganz geringem Maße von der Form und der Beschaffenheit der Apparatur abhängig. Bei Dauererhitzungen spielt das Verhältnis von Ölmenge und der mit der Luft in Berührung stehenden Oberfläche, sowie die Luftzirkulation eine große Rolle. Es ist eine große Zahl von Versuchsbedingungen festzusetzen, damit die Werte reproduzierbar werden. Trotzdem wird den einfacheren Blasmethoden zur Prüfung der Öle namentlich von Ingenieurkreisen ein gewisses Mißtrauen entgegengebracht. Man fürchtet sich vor chemischen Arbeiten!

2. Die Auswertung der nach den bisherigen Blasmethoden erhaltenen Resultate.

Da das Blasen der Öle mit Luft oder Sauerstoff die eben erwähnten großen Vorteile aufweist, um den Oxydationsverlauf zu erfassen und den Reaktionsmechanismus zu erklären, habe ich mich in dieser Arbeit teilweise an die Ausführung der Oxydationen bei Bedingungen, wie sie die Verteerungszahl und die Methode des Sludge-Tests vorschreiben, gehalten. Außerdem wurde der Oxydationsverlauf bei Bedingungen studiert, die denjenigen der erwähnten Methoden wohl ähnlich sind, bei denen jedoch entweder Zeit oder Temperatur variierten. Dadurch wurden noch andere Phasen des Oxydationsverlaufes erfaßt und die Veränderung eines Öles bei der Oxydation noch eingehender kennen gelernt. Ich habe ebenfalls Dauererhitzungsversuche an der Luft ausgeführt, behandle diese Versuche aber für sich im Kapitel II. Trotzdem die Verteerungszahl und der Sludge-Test in bezug auf die Art der Ausführung der Oxydation große Vorteile aufweisen, so zeigen sich doch gewisse Mängel, die aber im wesentlichen auf der Aufbereitungsart der oxydierten Proben, d. h. auf der einseitigen quantitativen Bestimmung der Oxydationsprodukte, beruhen.

Aus den theoretischen Erläuterungen geht hervor, daß die nicht flüchtigen Oxydationsprodukte in zwei große Gruppen eingeteilt werden können, nämlich in saure öllösliche Körper, die sich vornehmlich aus paraffinartigen Kohlenwasserstoffen bilden und Fettsäurecharakter besitzen, und in ölnlösliche oder nach und nach unlöslich werdende saure Produkte, die sich zum Teil in neutrale verwandeln, und die man in der Elektrotechnik als Schlamm bezeichnet. Diese bilden sich aus Verunreinigungen der Öle an schwefelhaltigen harzartigen Verbindungen und aus cyclischen Kohlenwasserstoffen, wie Naphtenen und Polynaphtenen.

Bei den Bestimmungen der Oxydations- und Polymerisationsprodukte, wie sie die Verteerungszahl oder der Sludge-Test vorschreiben, werden diese erwähnten Vorgänge nur teilweise klargelegt, denn es werden bei der Ausführung der Verteerungszahl die gesamtgebildeten, durch alkoholische Natronlauge verseifbaren, sauren Produkte in einer Gütezahl und bei der Ausführung des Sludge-Test nur die benzinunlöslichen schlammartigen Produkte erfaßt und zur Charakterisierung der Öle verwendet.

Schlaepfer.

Daraus folgert sich von selbst, daß jede einzelne Methode für sich allein nicht in allen Fällen ein eindeutiges Bild davon gibt, ob ein Öl zur Füllung von Transformatoren geeignet ist oder nicht.

Im folgenden ist kurz klar gelegt, in welcher Art beim Sludge-Test und bei der Verteerungszahl die Oxydierbarkeit eines Öles charakterisiert wird und was für Oxydationsprodukte durch die Verarbeitung der oxydierten Proben zur Bestimmung der Gütezahl ergriffen werden.

a) Der Sludge-Test (nach Michie) British Standard⁴⁵.

Die englische Sludge-Test-Methode der Ölprüfung, bei welcher die Öle bei hoher Temperatur (150° C) und in Gegenwart von Kupfer als Katalysator mit Luft geblasen werden, greift die Öle stark an. Die Untersuchungen haben aber gezeigt, daß alle Öle, die unter den gewählten Versuchsbedingungen Schlamm absetzten, auch bei der Sludge-Test-Methode Schlamm ergaben; Öle aber, die auch bei andern Versuchsmethoden schlammfrei blieben, bei dieser Methode ebenfalls keinen Schlamm lieferten. Der Hauptvorteil dieser Methode besteht also darin, daß man verhältnismäßig rasch und ganz sicher erkennen kann, ob ein Öl überhaupt Schlamm bilden werde oder nicht. Trotzdem dieser Methode vielfach jeder Wert abgesprochen wird, ist sie bei richtiger Auswertung der Resultate doch bis zu einem gewissen Grade als brauchbar anzusprechen.

Die Sludge-Test-Methode erfaßt also nur den Charakter des Öles in bezug auf die Schlammbildung und zwar bestimmt sie quantitativ die Menge Schlamm, die sich einenteils aus schwefelhaltigen Körpern und andernteils aus schwefelfreien, sich in Transformatoren mit der Zeit in Schlamm verwandelnden Verbindungen bildet. Sie scheidet scharf und rasch die nach den englischen Vorschriften in die Klasse A fallenden Transformatorenöle von allen andern in bezug auf Schlammbildung schlechteren Ölen.

Da aber nicht nur die Schlammbildung, sondern auch die Säurebildung zur Beurteilung von Transformatorenölen herangezogen werden muß, um durch die geeignete Wahl des Öles die Baumwollisolationen möglichst lange gut zu erhalten, darf ein nach der Sludge-Test-Methode schlammfreies Öl meiner Ansicht nach nicht ohne weiteres als gutes Transformatorenöl angesprochen werden, wie dies bei der englischen Methode der Fall ist.

Die Geschwindigkeit, mit der ein Öl bei den Bedingungen, wie sie im Transformator herrschen, sauer wird, legt uns der Sludge-Test nicht dar, da in allen Ölen während der Ausführung dieser Oxydationsmethoden große Mengen an flüchtigen und nicht flüchtigen öllöslichen Säuren entstehen.

b) Die Verteerungszahl der Vereinigung der Elektrizitätswerke E. V. Deutsche Schiedsmethode⁴⁶.

Die Verteerungszahl erfaßt und klärt das was die Sludge-Test-Methode versäumt, denn es kann nach ihr festgestellt werden, ob ein Öl rasch sauer wird und zugleich anfangs Schlamm bildet, oder ob das Öl lange Zeit relativ widerstandsfähig gegen oxydative Einflüsse bleibt. Sie kann aber unter

⁴⁵ Pollard Digby, Report on Switch and Transformer-Oiles 1916.

⁴⁶ Mitteilungen der Vereinigung der Elektrizitätswerke E. V., No. 324, 1922.

Umständen nicht genügenden Aufschluß geben, ob das Öl mit der Zeit viel Schlamm bilden wird oder nicht, ob es also große Mengen in Schlamm umwandelbare Verbindungen enthält.

Die Aufarbeitung der Ölprobe, die bei den Bedingungen der Verteerungszahl oxydiert wurde und die uns die charakterisierende „Verteerungszahl“ ergibt, weist jedoch einen Mangel auf. Dieser besteht darin, daß eventuelle Schlammbildung oder Säurebildung oder beide vereint durch eine Zahl zum Ausdruck kommen.

Aus Tabelle 2, welche die Oxydationsvorgänge schematisch darstellt, ersieht man, daß von der alkoholischen Natronlauge, mit welcher die oxydierten Öle bei Wasserbadtemperatur ausgeschüttelt werden, unter allen Umständen die gebildeten Säuren (Fettsäuren und eventuell geringe Mengen Naphtensäuren) und die verseifbaren Körper, welche letztere in unlöslichen Schlamm übergehen können, aufgenommen werden. Die Verteerungszahl allein gibt kein Bild davon, ob die entstandenen sauren Produkte zum größten Teil aus schlammartigen Körpern oder aus Säuren der Fettsäurereihe bestehen. Durch Beschreibung des Aussehens der erhitzten Probe, ob diese dunkel oder hell, ob sie trübe war oder ob Bodensatz vorhanden gewesen ist, kann der Fachmann allerdings darauf schließen, ob im Laufe der Zeit viel oder wenig Schlamm gebildet werden wird oder ob die verseifbaren Anteile aus Bestandteilen des Öles stammen, die nie, selbst bei Dauererwärmung, Schlamm liefern.

Ein weiterer Nachteil ist der, daß bei schlechten schlammbildenden Ölen die Schlammbildung nach einer Verteerungszahl-Erhitzung schon so weit fortgeschritten ist, daß gewisse hoch oxydierte Bestandteile⁴⁷ bei der Verseifung in alkoholischer Natronlauge unlösliche Natriumsalze liefern, die der Verteerungszahl dadurch entgehen, weil nach Vorschrift vor dem Versetzen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Benzol die alkoholische Verseifungslauge filtriert werden muß. Bei stark schlammbildenden Ölen entstehen somit Fehler, welche die Verteerungszahl selbst bedeutend herabsetzen, wie wir später noch sehen werden. Darauf ist jedoch einzuwenden, daß diese Öle bei den heutigen Bedingungen (Verteerungszahl: 0,3%) kaum mehr zur Füllung von Transformatoren in Frage kommen. Auf andere kleine Fehlerquellen⁴⁸, die bei der Aufarbeitung der oxydierten Proben bei ein und demselben Öle vorkommen können, gehe ich nicht ein, sondern verweise auf die Originalliteratur. Diese Fehler beruhen darauf, daß, wie verschiedene Forscher angeben, außer den sauren, durch die Oxydation entstandenen Bestandteilen in hochsiedenden Mineralölen noch andere Körper vorhanden sein können, die in Alkohol und infolgedessen in der alkoholischen Natronlauge löslich sind. Diese Verbindungen würden also bei der Bestimmung der Verteerungszahl mit in die alkoholische Seifenlösung gelangen und den Prozentgehalt an Verseifbarem vergrößern.

Ich erwähne, daß ich sämtliche Verteerungszahlen nach der von Holde und den deutschen Verbänden vorgeschriebenen, jetzt üblichen Methode bestimmt habe und daß außerdem diese erwähnten

⁴⁷ Holde, Mitteilungen aus dem königlichen Materialprüfungsamt, Berlin 1907, Seite 147. Es seien Asphaltstoffe, die auf Grund schwach saurer Eigenschaften mit NaOH gefällt werden.

⁴⁸ Petroleum 1924, No. 17, Seite 777.

Fehler sehr gering sind, so daß sie die Resultate dieser Untersuchungen nicht beeinflussen.

Wenn man sich nochmals vergegenwärtigt, welche Oxydationsprodukte eines Öles von der Verteerungszahl und vom Sludge-Test bestimmt und festgehalten werden, so sehen wir wohl, daß beide, einzeln zur Beurteilung eines Öles in Anwendung gebracht, nicht immer ausreichen können, um ein Öl hinsichtlich Angreifbarkeit durch Sauerstoff und sein Verhalten im Transformator zu charakterisieren. Ich betone schon jetzt, daß Verteerungszahl und Sludge-Test zusammen ein gutes Bild geben können, um die Beständigkeit eines Öls im Transformator vorauszusagen. Dabei gibt uns die Verteerungszahl darüber Anhaltspunkte, ob sich ein Öl rasch zum Nachteil des Transformators verändern wird oder ob es relativ lange widerstandsfähig gegen oxydative Einflüsse ist. Der Sludge-Test gibt gleichzeitig ein Bild davon, ob überhaupt Verschlammungsmöglichkeiten vorhanden sind und ob ein Öl große Mengen schlammbildender Bestandteile enthält. Daraus läßt sich aber schließen, ob ein solches Öl in einem Transformator unter gewissen Umständen im Verlaufe größerer Zeiträume viel Schlamm absetzt und dadurch schädlich sein würde.

3. Aufarbeitung und Untersuchung der oxydierten Ölproben.

Ich habe gezeigt, daß ein oxydiertes Transformatoröl eigentlich nichts anderes ist, als ein beliebig herausgegriffenes Stadium der Umwandlung von Mineralöl, ähnlich dem Übergang von Erdöl in Asphalt. Die vergleichende Prüfung der oxydierten Transformatoröle besteht somit darin, festzustellen, wie weit diese Umwandlung fortgeschritten ist. Die klare Feststellung dieses Umwandlungsstadiums und die vergleichende Prüfung von Ölen erfordert also eine bestimmte, jedesmal gleich auszuführende Oxydationsmethode, die entweder durch Blasen der Öle oder durch Dauererhitzungen an der Luft ausgeführt wird, und die quantitative Bestimmung der entstehenden Produkte.

Ich habe bereits auseinandergesetzt, daß bei der allgemein üblichen Ausführungsweise des Sludge-Tests und der Verteerungszahl die Oxydierbarkeit der Öle nicht immer vollständig erfaßt werden kann.

Diese Methoden sind, namentlich damit sie auch von nicht eigentlichen Fachleuten ausgeführt werden können, möglichst einfach gestaltet worden. Solche abgekürzte Methoden können, wenn sie richtig gewählt werden, bis zu einem gewissen Grade ihren Zweck erfüllen, aber zu wissenschaftlichen Untersuchungen können sie nicht immer angewendet werden.

Die Aufarbeitung der in diesen Untersuchungen oxydierten Ölproben wurde daher so gestaltet, daß alle entstandenen Oxydationsprodukte erfaßt werden konnten.

Die dem Thermostaten entnommenen oxydierten Ölproben wurden zuerst bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehen gelassen, um zu bewirken, daß der größte Teil des im kalten Öle unlöslichen Schlammes ausflockte. Dies geschah deshalb, da der Schlamm auch im Transformator ausflocken kann, nämlich in Kühlsystemen, im untern kalten Teil sowie vor allem dann, wenn der Transformator außer Betrieb gesetzt wird. Die Dauer des Stehenlassens bei Zimmertemperatur im Dunkeln kann beliebig ge-

wählt werden, sie muß aber bei Vergleichsversuchen genau eingehalten werden, da, wie wir auch später noch sehen werden, nach und nach immer mehr kolloidal gelöster Schlamm ausflokt. Die Dauer war auf 24 Stunden angesetzt.

Dann folgte jeweils die Aufarbeitung der oxydierten Proben.

Sie zerfällt in folgende Bestimmungen:

Schlammbestimmungen.

Gewichtsprocente ausgefallener Schlamm
+ Gewichtsprocente gelöster Schlamm

Summe = Gewichtsprocente
gesamtgebildeter Schlamm.

Säurezahlen.

Säurezahl des ausgefallenen Schlammes*)
+ Säurezahl des filtrierten Öles

Summe = gesamtgebildete Säure
und

Säurezahl des filtrierten Öles
- Säurezahl des gelösten Schlammes

Differenz = im Öl verbleibende, durch Fullererde nicht extrahierbare Säure.

Schlammbestimmungen.

1. Bestimmung des ausgefallenen Schlammes.

Die bei Zimmertemperatur 24 Stunden im Dunkel stehengebliebene Ölprobe wurde filtriert. Nach vollständigem Abtropfen des Öles aus dem Filter und dem darüber befindlichen Oxydationskolben wurde letzterer mit Petroläther verschiedene Male gut ausgewaschen und der Petroläther durch das den Schlamm enthaltende Filter gegossen, damit die im Kolben haftenden geringen Mengen Öl aus ihm entfernt wurden und der beim Spülen von den Kolbenwänden losgelöste Schlamm nicht verlustig ging. Dasselbe wurde mit dem der Luft- oder Sauerstoffzufuhr dienenden Einsatz ausgeführt. Kolben und Einsatz, die am untern Ende noch meistens geringe Mengen am Glas haftenden Schlamm enthalten, wurden zusammengesetzt und an der Wasserstrahlpumpe vom Petroläther befreit und getrocknet. Der Schlamm wurde alsdann auf dem Filter so lange mit Petroläther gewaschen, bis einige Tropfen desselben auf einem Uhrglas abgedampft keinen öligen Rückstand mehr hinterließen.

Ich habe oben bemerkt, daß das Waschen mit Petroläther erst nach vollständigem Abtropfen des Öles geschehen darf. Befinden sich noch große Mengen Öl im Filter, so kann die fällende Wirkung des Petroläthers auf Teile des öligen Schlammes eintreten. Dadurch kann die Menge des ausgefallenen Schlammes unter Umständen bedeutend vermehrt werden.

Der vom Öl freigewaschene Schlamm wurde mittelst einer Spritzflasche mit reinem Chloroform vom Filter in ein gewogenes Erlenmeyerkölbchen gespült, bis das Filter vollständig weiß und das abtropfende Chloroform farblos war. Die durch Chloroform im trockenen Kolben und am Einsatz gelösten Schlammanteile wurden hinzugefügt und die Gesamtmenge des ausgefallenen Schlammes auf elektrischem Heizplättchen vom Chloroform befreit. Nach zweistündigem Trocknen des Rückstandes bei 150° im Trockenschrank wurde das Erlenmeyerkölbchen zurückgewogen und der Prozentgehalt an ausgefallenem Schlamm auf die ursprüngliche, in den Kolben eingewogene Menge Öl berechnet.

2. Bestimmung des gelösten Schlammes.

Eine genau gewogene Menge, von ca. 5 g, des filtrierten Öles wurden in einem Berliner Porzellantiegel von 40 mm Höhe und 50 mm Durchmesser mit 9—10 g getrockneter Fullererde 4 Stunden mit mechanischem Rührwerk innig gemischt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde das Rührwerk abgestellt und der Porzellantiegel mit leicht siedendem Benzin gefüllt und ca. 1/2 Stunde lang stehen gelassen. Das Benzin dringt während dieser Zeit durch die Fullererde, so daß letztere leicht mit einem Spatel aufgewirbelt werden kann. War das geschehen, so wurde die Probe rasch in einen, auf einem Saugkolben angebrachten und mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung stehenden Hirschtrichter geleert und das Benzin mit dem unveränderten Öl ab-

*) Die Säurezahlen der Schlämme wurden auf die Menge des anoxydierten Öles umgerechnet, um die gesamte Versäuerung des Öles zu erhalten.

gesogen. Mit Benzin wurde einige Male ausgewaschen und die Fullererde mit der durchströmenden Luft vollständig getrocknet. Der Hirschtrichter wurde alsdann auf einem glatten steifen Glanzpapier umgestürzt und die Fullererde mit einem Haarpinsel vollständig aus ihm entfernt. Zwecks später rascher verlaufender Extraktion der den gelösten Schlamm enthaltenden Fullererde wurde letztere auf dem Papier mit 10—15 g reinem Seesand vermenget und mittelst eines weithalsigen Trichters und Pinsels in eine nahtlose Extraktionshülse von 10 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser gebracht. Diese Operation kann ohne den geringsten Verlust ausgeführt werden.

Die Hülse wurde dann vier Stunden in einem Extraktionskölbchen mit, von 80—100° C siedendem Benzin extrahiert. Nachher wurde die Hülse jeweils im Trockenschrank getrocknet und über Nacht mit ca. 150 cm³ CHCl₃ extrahiert. Die Chloroformlösung des öligen Schlammes wurde in ein gewogenes Erlenmeyerkölbchen gespült, das Chloroform abgetrieben, der Rückstand im Trockenschrank bei 105° C zwei Stunden lang getrocknet, dann gewogen und die Menge in Gewichtsprocente auf die extrahierte Ölmenge umgerechnet. Über die Extraktion der oxydierten Öle mit Fullererde sei noch folgendes erwähnt:

Es hat sich gezeigt, daß auf die oben beschriebene Art und Weise die gesamte Menge des im oxydierten Öle gelösten Schlammes sowie die Übergangsstufe zu diesem von der Fullererde aufgenommen wurden. Das zurückbleibende unveränderte Öl enthält keine schlammartigen oder bis zu einem gewissen Grade in solche übergegangene Produkte mehr; das Öl ist vollständig klar und besitzt die gleiche Farbe, wie jeweils das Öl vor der Oxydation. Es ist jedoch oft der Fall, daß es noch Säuren enthält und zwar Fettsäuren, die, wie wir sahen, durch die Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen oder durch die Abspaltung von Seitenketten cyklischer und schwefelhaltiger Kohlenwasserstoffe entstanden sind.

Wenn wir ein solche Säuren enthaltendes Öl oder ein rasch und stark sauer werdendes reines Paraffinöl nach der Oxydation mit Fullererde in der oben beschriebenen Art und Weise extrahieren, so zeigt es sich, daß nur kleine Mengen der vorhandenen Säuren aufgenommen werden. Sehr wahrscheinlich werden auch diese Fettsäuren besonders mit großer Menge Fullererde zum Teil adsorbiert; es ist jedoch wahrscheinlich, daß sie bei nachheriger Extraktion der Fullererde mit Benzin aus dieser wieder entfernt werden, dies um so mehr, wenn harzartige Produkte anwesend sind. Diese Fragen sind sehr komplizierter Natur und bis jetzt erst wenig aufgeklärt. Ich verweise im besonderen auf Gurwitschs treffliche Erörterungen. Aus diesen Aufzeichnungen geht hervor, daß der ganze Fragenkomplex über die Adsorptionserscheinungen noch weiterer Klärung bedarf.

Durch Fullererde können also schlammbildende saure Produkte ziemlich scharf getrennt werden von freien, nicht schlammbildenden Säuren. Damit haben wir den Zweck erreicht, denn es gelingt auf die beschriebene Art und Weise, die gesamten, nach irgend einer Oxydationsmethode gebildeten Schlammengen und die Übergangsstufe zu diesen Schlämmen zu ergreifen.

Ich wiederhole jedoch ausdrücklich, daß die oben erwähnte Ausführungsmethode der Adsorption schlammartiger Produkte eine empirische Methode ist und auf der Ausnützung der Beobachtung beruht, daß, wenn Fullererde und oxydiertes Öl in dem erwähnten Verhältnis gemischt werden, wohl die schlammartigen Produkte adsorbiert werden, die nicht schlammartigen Säuren aber nicht. Auch ist es möglich, daß Fullererden anderer Herkunft*)

*) Die Fullererde wurde von J. Kuhn & Co., Ölimport, Zürich, bezogen.

sich anders verhalten können, denn es ist bekannt, daß Adsorptionsmittel nicht immer gleich wirken.

Über die Extraktion mit Chloroform ist besonders hervorzuheben, daß mit diesem die gesamte Menge der durch die Fullererde adsorbierten Produkte wieder zurückerhalten werden konnte. Nach der Extraktion mit Chloroform wird das Gewicht der Fullererde gleich demjenigen vor der Adsorption. Auch konnte beim Erhitzen der extrahierten Fullererde keine Verkohlung und Kohlensäureentwicklung beobachtet werden.

Bestimmung der Säurezahlen.

1. Säurezahl des filtrierten Öles.

5 oder 10 g des oxydierten filtrierten Öles wurden nach Holde⁴⁰ mit $\frac{1}{10}$ normaler alkoholischer Kalilauge und Alkaliblauf als Indikator in einem neutralisierten Schüttelzylinder mittelst Mikroburette, die die Ablesung von $\frac{1}{100}$ cm³ genau ermöglichte, titriert. Der Säuregehalt wurde als Säurezahl angegeben d. h. als Anzahl Milligramm KOH, die zur Neutralisation von 1 g Öl erforderlich sind.

Da die oxydierten Öle oft sehr dunkel sind d. h. große Mengen gelösten Schlamm enthalten, wurden jeweils 3—5 cm³ einer konzentrierten alkoholischen Alkaliblaufung verwendet. Der Umschlag von Blau in Rot ist auch dann noch sehr scharf und erfolgt mit einer Genauigkeit von ca. $\frac{1}{100}$ cm³ $\frac{n}{10}$ -alkoholischer KOH, so daß auf diese Art und Weise auch die dunkeln oxydierten Öle genügend genau titriert werden können.

2. Säurezahl des ausgefallenen Schlammes.

Der im Erlentmeyerkölbchen quantitativ bestimmte ausgefallene Schlamm wurde in genau 20 cm³ Chloroform gelöst. 5 cm³ dieser Lösung wurden in einen, 5 cm³ alkoholische Alkaliblaufung enthaltenden und vorher neutralisierten, Schüttelzylinder abpipettiert und wie oben beschrieben titriert. Aus dem Verbrauch an $\frac{n}{10}$ -alkoholischer KOH wurde die Säurezahl des Schlammes gerechnet und auf die Menge des oxydierten Öles bezogen.

3. Gesamtgebildete Säure.

Die Summe der Säurezahlen des filtrierten Öles und des ausgefallenen Schlammes, berechnet auf die eingewogene Menge Öl, ergaben die durch Oxydation im Öl entstandene Menge (wirksamer) freier Säure als Gesamtsäurezahl.

4. Säurezahl des gelösten Schlammes.

Diese Bestimmung wurde genau so ausgeführt, wie die unter 2. beschriebene jeweils für den ausgefallenen Schlamm durchgeführte Art. Auch hier wurde die Säurezahl des gelösten Schlammes auf das Öl berechnet.

5. Im Öl verbleibende durch Fullererde nicht extrahierbare Säure.

Durch Differenz der Säurezahl des gelösten, mit Fullererde extrahierten Schlammes und der Säurezahl des filtrierten Öles, wurde die Säurezahl der im Öl verbleibenden gelösten Säuren bestimmt. Diese Säurezahl gab also ein Bild davon, ob sich bei der jeweils ausgeführten Oxydation Säuren gebildet hatten, die auf die Oxydation von nicht schlammbildenden Paraffinkohlenwasserstoffen oder auch auf die Abspregung und Oxydation von Seitenketten an zyklischen und schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen zurückzuführen war.

6. Die flüchtigen Säuren.

Aus den im Abschnitt 5 folgenden graphischen Darstellungen ist ersichtlich, daß ich in einigen Fällen auch die Mengen der flüchtigen Säuren bestimmt habe. Die mit dem Sauerstoffstrom bei Zimmertemperatur entweichenden flüchtigen Säuren wurden in einer mit $\frac{n}{2}$ -alkoholischer KOH gefüllten Péligot-Röhre aufgefangen und adsorbiert. Nach beendeter Oxydation wurden ca. 10 cm³ destilliertes Wasser in die Péligot-Röhre zugegeben, um das in ziemlichen Mengen durch entweichende Kohlensäure entstehende Kaliumkarbonat vollständig in Lösung zu bringen. Dann wurden ca. 2 cm³ neutralisierte alkoholische Alkaliblaufung zugegeben und mit $\frac{n}{2}$ -Salzsäure die überschüssige Kalilauge zurücktitriert. Aus dem Verbrauch an Kalilauge in der Péligot-Röhre wurde die Menge der flüchtigen Säuren (Kohlensäure inbegriffen) auf die angewandte Menge Öl berechnet und als Säurezahl ausgedrückt.

Ich beobachtete, daß wohl der größte Teil der flüchtigen Säuren aus Kohlensäure bestand. Außer

dieser konnten, wie bereits erwähnt, durch den Geruch Ameisensäure, Essigsäure und Valeriansäure festgestellt werden. Eine weitere Untersuchung der Säuren wäre kaum von großem praktischem Wert, da diese Produkte nach ihrer Entstehung nicht mehr im Transformator verbleiben.

Es ist zu erwähnen, daß die Säurezahlen wegen der variierenden Molekulargrößen und eventueller Bildung zweibasischer Säuren nicht absolut streng vergleichbar sind.

Außer der oben beschriebenen Methode der Aufarbeitung und Untersuchung der oxydierten Proben wurde auch die Bestimmung der Verteerungszahl und der Sludgezahl durchgeführt, so wie sie von den deutschen und englischen Verbänden vorgeschrieben sind. Dies natürlich nur dann, wenn die Ausführung der Oxydation auch nach jenen Vorschriften geschah.

Wie wir später sehen werden, genügte sehr oft die Kombination dieser beiden Methoden vollauf, um die Oxydationsvorgänge zu erklären, wodurch dann die neue, bedeutend kompliziertere Aufarbeitung weggelassen werden konnte oder nur teilweise ausgeführt werden mußte.

In den graphischen Darstellungen, welche die Oxydationserscheinungen bei verschiedenen Temperaturen sowie den Verlauf der Oxydation bei konstanter Temperatur während längerer Zeit zeigen, bedeuten die entstehenden Kurven folgendes:

Tabelle 4. Bezeichnung der Kurven in den graphischen Darstellungen.

Kurve	I = gesamter Schlamm
"	II = gelöster Schlamm, hell schraffiert Differenz von I und II: Ausgefallener Schlamm, dunkel schraffiert
"	III = Säure im Gesamtschlamm
"	IV = Säure im gelösten Schlamm Differenz von III und IV: Säure im ausgefallenen Schlamm
"	V = Säure im filtrierten Öl*)
"	VI = flüchtige Säure
"	VII = Säure im extrahierten Öl (durch Fullererde nicht extrahierbar)
"	VIII = Zerreißfestigkeit der Baumwolle.

4. Charakterisierung und Benennung der für die vergleichende Untersuchung verwendeten Öle.

In Tabelle 6 sind die zu dieser Arbeit verwendeten Öle, deren physikalisch-chemische Eigenschaften, sowie einige wichtige chemische Reaktionen derselben zusammengestellt. Die Öle sind fortlaufend numeriert.

Wie ich im theoretischen Teile auseinandergesetzt habe, verhalten sich Paraffinkohlenwasserstoffe und Naphtenkohlenwasserstoffe oder Polynaphtene auffallend verschieden bei der Oxydation und ich habe

*) Es wurde nachträglich in den meisten graphischen Darstellungen die Kurve V, übersichtshalber, entfernt. Ihr Verlauf kann jedoch leicht an Hand der zu den Figuren gehörenden Tabellen ermittelt werden.

⁴⁰ Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, 5. Auflage, 1918, Seite 100.

deswegen die untersuchten Öle in zwei Klassen eingeteilt, nämlich in:

Paraffinbasisöle
und Naphtenbasisöle*).

Die Klassen lassen sich von neuem in je zwei Gruppen teilen, nämlich in:

schlecht raffinierte Öle
und hochraffinierte Produkte.

Die schlecht raffinierten Produkte unterscheiden sich von den hochraffinierten vor allem durch den hohen Schwefelgehalt. Es ist gut möglich, daß sie sogar teilweise nur Destillate sind (vergleiche Öle No. 1, 2, 8 und 9), doch sind sie als Transformatoröle in den Handel gekommen.

Da die schlechte Raffination auf einer zu wenig gründlich ausgeführten Reinigung mit Schwefelsäure, Fullererde, Oleum, flüssiger schwefeliger Säure oder auch künstlichen Reinigungsmitteln wie „Silica-Gel“ beruht, so ist es klar, daß diese schlechten Raffinate durch Schütteln mit Schwefelsäure an der rasch erscheinenden tiefbraunen bis schwarzen Farbe erkenntlich sind. Dasselbe tritt ein bei der Ausführung der Morawskischen Reaktion. Es handelt sich dabei aber nicht um den Nachweis von Harzölen, die das Auftreten einer violetten Farbe bedingen, sondern um die Anwesenheit jener Verbindungen, die infolge der schlechten Raffination noch vorhanden sind und die mit Essigsäureanhydrid aus dem Öle extrahiert, auf Zusatz von zwei Tropfen Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,62) eine dunkelbraune bis hellgrüne Farbe erzeugen.

Die Einteilung der Öle in zwei Gruppen, nämlich in Paraffinbasisöle und Naphtenbasisöle, ist eine willkürliche, denn beide Gruppen können Paraffine resp. Naphtene in wechselnden Mengen enthalten, so daß keine scharfe Grenze zwischen ihnen zu ziehen möglich ist, besonders da es bis jetzt keine Methode gibt um flüssige Paraffinkohlenwasserstoffe quantitativ von Naphtenen und Polynaphtenen zu trennen. Es zeigen sich aber trotzdem deutliche Merkmale, die benützt werden können, um ein Öl der einen oder anderen Klasse zuzuteilen.

Fast alle Paraffinbasisöle besitzen z. B. einen verhältnismäßig hochliegenden Stockpunkt, während die Naphtenbasisöle bei niederen Temperaturen fest werden. Die Tabelle zeigt einige Ausnahmen, welche jedoch erklärlich sind. Das Öl No. 2 wurde bei den Paraffinbasisölen eingereiht, trotzdem der Stockpunkt ziemlich tief liegt (-18°), während das Öl No. 13 mit ziemlich hochliegendem Stockpunkt (-14°) sich in der Klasse der Naphtenbasisöle befindet. Dazu ist zu bemerken, daß bei Öl No. 2 schon bei 0° , während der Abkühlung, eine Trübung bemerkbar wurde, die sich dann beim Stockpunkt -18° sehr verstärkt. Es ist dieselbe Trübung, die bei allen andern Paraffinbasisölen auftritt und auf einer Ausscheidung von Paraffinschuppen oder Paraffinwaben beruht. Demnach ist es sicher, daß das Öl bedeutende Mengen Paraffin und demzufolge wahrscheinlich auch flüssige Paraffinkohlenwasserstoffe enthält. Wahrscheinlich ist aber auch,

*) Die von Höfer angeführte Einteilung in die drei Gruppen: Methanöle, Naphtenöle und Naphtmethanöle (Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten, 2. Auflage) wurde hier nicht in Anwendung gebracht, da schon die Einteilung in zwei Gruppen eine weitgehende Berücksichtigung aller Öleigenschaften erfordert und die Aufstellung einer dritten Gruppe (Naphtmethanöle) die Charakterisierung der Öle noch mehr erschweren und komplizieren würde.

daß größere Mengen von Kohlenwasserstoffen vorhanden sind, die einen tiefliegenden Stockpunkt haben, also niedere Paraffinkohlenwasserstoffe oder flüssige Naphtene und Polynaphtene. Das Öl No. 13 bleibt trotz seinem relativ hochliegenden Stockpunkt von -14° bei der Abkühlung vollständig klar, es zeigen sich keine Paraffinkristallausscheidungen. Dies allein kann aber nicht als Grund angeführt werden, daß das Öl als Naphtenbasisöl bezeichnet werden muß. Ich werde aber im folgenden zeigen, daß nach dem Verhalten bei der Oxydation dieses Öl ein typischer Vertreter der Klasse der Naphtenbasisöle ist, trotz seines relativ hochliegenden Stockpunktes.

Außer der verschiedenen Lage des Stockpunktes in beiden Klassen ist es auffallend, daß die Paraffinbasisöle ein geringeres spez. Gewicht besitzen, als die Naphtenbasisöle, trotzdem sie im allgemeinen weniger leicht siedende Bestandteile enthalten als die Naphtenbasisöle.

Eine auffallende Ausnahme macht wieder das Öl No. 2, dessen spez. Gewicht bedeutend höher liegt als dasjenige anderer Paraffinbasisöle, was die Annahme bestätigt, daß das Öl außer den Paraffinkohlenwasserstoffen spezifisch schwerere Naphtene und Polynaphtene enthalten muß. Das spez. Gewicht des Öles No. 13 entspricht dem spez. Gewicht der anderen Naphtenbasisöle, wodurch man wiederum bestärkt wird, dieses in die Klasse der Naphtenbasisöle einzureihen.

Das tiefliegende spez. Gewicht des Naphtenbasisöles No. 10 erklärt sich daraus, daß dieses Öl ein sehr leichtflüssiges Öl ist, was man deutlich erkennen kann an der geringen Viskosität bei 20° C und an dem tiefliegendem Siedebeginn.

Sehr auffallend ist auch der tiefliegende Stockpunkt des Öles No. 6, welches trotzdem in die Klasse der Paraffinbasisöle eingereiht wurde. Das Öl wurde mit der Bezeichnung „Paraffinum liquidum“ bezogen und wird für medizinische Zwecke hergestellt. Nach Beendigung dieser Arbeit hatte ich Gelegenheit mit dem Direktor einer der bedeutendsten deutschen Ölraffinerien zu sprechen. Im Laufe des Gesprächs erfuhr ich, daß das Öl No. 6 durch weitgehende Raffination des Öles No. 10 hergestellt werde und daß das Ausgangsprodukt zu letzterem ein russisches Naphtenöl sei, infolgedessen seine Stellung in der Tabelle 6 nicht die richtige sein könne. Aus der sich anschließenden Diskussion konnte ich jedoch folgern:

1. daß die Herstellung des Öles No. 10 aus dem Ausgangsprodukt durch Schwefelsäureraffination mit einem Verlust von ca. 15% an Öl verbunden sei und
2. daß bei fortgesetzter Raffination des Öles No. 10 ein weiterer Verlust von ca. 20% Öl zu verzeichnen sei bis das wasserklare Raffinat No. 6 erhalten werde.

Der Gesamtverlust an Öl berechnet auf die Menge Ausgangsmaterial soll also ca. 30–35% betragen bevor das Öl No. 6 erhalten wird*).

Gurwitsch schreibt: „Bei der Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf Naphtene, besonders beim Erwärmen finden gleichzeitig Sulfonierung und Oxydation statt“; und weiter: „Eine große Bedeutung hat diese Reaktion bei der Fabrikation von sogenannten Vaselineölen, flüssigen Paraffins und dergl., nahezu oder vollständig entfärbte Produkte, bei deren Herstellung rauchende Schwefelsäure ver-

*) Dies wird nachgeprüft werden.

Tabelle 5. Charakterisierung und Benennung der für

Charakter der Öle		← Paraffinbasisöle →				
		schlecht raffiniert		← hochraffiniert →		
Raffinationsgrad		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
Bezeichnung der Öle		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
Aussehen	Farbe	klar dunkelgelb	klar grünelb	klar farblos	klar farblos	klar farblos
	Fluoreszenz	rot und grün	rot und grün	keine	ganz schwach grün	ganz schwach grün
	Flüssigkeitsgrad	mäßig dünnflüssig	ziemlich dünnflüssig	dünnflüssig	dünnflüssig	mäßig dünnflüssig
Spezifisches Gewicht 15° C		0,889	0,915	0,849		0,856
Flammpunkt im offenen Tiegel		175°	161°	175°	191°	181°
Brennpunkt im offenen Tiegel		204°	189°	212°	232°	212°
Viskositäten in Englergraden	20°	5,45	7,27	4,05	6,44	6,00
	50°	1,91	2,09	1,82	2,33	2,00
	90°	1,18	1,27	1,27	1,55	1,28
Stockpunkt nach Holde		— 3° stark trübe, dünn-salbartig	— 18° stark trübe, bei 0° Beginn der Trübung	— 3° stark trübe, dünn-salbartig	— 8° stark trübe, dünn-salbartig	— 1° stark trübe, dünn-salbartig
Fraktionierte Destillation bei 0,3–0,4 mm Quecksilbersäule						
Siedebeginn		108°	88°	102°	134°	140°
I. Fraktion bis 150°		10,9%	20,9%	22,4%	2,2%	3,2%
II. Fraktion von 150–200°		60,4%	68,2%	49,8%	59,5%	58,9%
III. Fraktion von 200° bis		21,4%	10,5%	22,4%	29,5%	31,2%
Endsiedepunkt		226°	211°	223°	225°	232°
Rückstand		7,3%	0,4%	5,4%	8,8%	6,7%
Elementar-Analyse	% C	86,36	86,72	85,43	86,68	85,79
	% H	12,37	12,00	13,62	13,26	13,82
	% O	0,70	1,04	0,92	0,01	0,37
	% S	0,57	0,24	0,03	0,05	0,02
Verbrennungswärme, WE		10825	10708	11 119	11 079	11 056
Säurezahl bei der Anlieferung		0,06	0,27	0,00	0,00	0,00
Verteerungszahl		(1,13%) 0,72%	0,92%	8,49%	1,86%	0,20%
Sludge-Test		2,30%	1,66%	0,05%	0,11%	0,00%
Beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure		braun-schwarz	braun-schwarz	farblos	farblos-rosa	farblos-rosa
Reaktion von Morawski		dunkelbraun	dunkelbraun	farblos	gelblich	gelblich

die vergleichende Untersuchung verwendeten Öle.

		Naphthenbasisöle					
		schlecht raffiniert		hochraffiniert			
No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12	No. 13
klar farblos	klar farblos	klar hellgrüngelb	klar dunkelgelbgrün	klar schwach gelblich	klar schwach gelblich	klar schwach gelblich	klar schwach gelblich
keine	keine	blau	blau und grün	schwach grünblau	schwach blau	schwach blau	schwach blau
dünnflüssig	mäßig dünnflüssig	ziemlich dünnflüssig	mäßig dünnflüssig	dünnflüssig	dünnflüssig	dünnflüssig	ziemlich dünnflüssig
0,865	0,884	0,919	0,923	0,883	0,906	0,904	0,901
151°	206°	151°	149°	160°	141°	149°	168°
170°	238°	174°	172°	210°	165°	169°	196°
4,54	25,90	6,82	7,27	5,09	6,73	6,36	8,0
1,81	4,76	2,09	2,09	1,82	2,05	2,08	2,2
1,18	1,67	1,27	1,27	1,27	1,25	1,26	1,28
— 35° trübe, dünn-salbartig	— 6° stark trübe, dünn-salbartig	— 34° klar, dünn-salbartig	— 34° klar, dünn-salbartig	— 45° klar, dünn-salbartig	— 33° klar, dünn-salbartig	— 31° klar, dünn-salbartig	— 14° klar, dünn-salbartig
83°	—	85°	88°	74,5°	88°	82°	99°
40,9%	—	46,2%	50,0%	38,8%	41,4%	38,0%	30,6%
39,6%	—	40,2%	33,6%	41,4%	42,6%	51,6%	57,5%
16,9%	—	10,5%	12,6%	14,8%	6,6%	5,3%	8,2%
230°	—	223°	220°	226°	207°	216°	216°
2,6%	—	3,1%	3,8%	5,0%	9,4%	5,1%	3,7%
85,82	85,91	87,09	86,55	86,53	86,39	86,66	86,96
13,69	13,54	12,06	12,09	12,61	12,70	12,71	12,77
0,46	0,52	0,72	1,14	0,79	0,83	0,63	0,27
0,03	0,03	0,13	0,22	0,08	0,08	0,12	0,08
11035	11005	10741	10703	10940	10828	10854	10826
0,00	0,00	0,03	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
6,95%	7,35%	0,25%	0,48%	0,09	0,22%	0,15%	0,09
0,16%	0,09%	2,09%	1,53%	1,13%	0,65%	0,98%	0,93%
farblos	farblos	braun-schwarz	braun-schwarz	hellbraun	hellbraun	hellbraun	hellbraun
farblos	farblos	dunkelbraun	dunkelbraun	helloliv	helloliv	helloliv	helloliv

wendet werden muß. Sehr reichliche Entwicklung von Schwefeldioxyd bei diesem Prozeß beweist, daß hier Oxydationsreaktionen stattfinden.“

Aus diesem und dem vorher erwähnten darf der Schluß gezogen werden, daß, um das Paraffinbasisöl No. 6 zu erhalten, das Ausgangsprodukt, ein russisches Naptenöl, solange raffiniert werden muß, bis nur noch die Paraffinkohlenwasserstoffe des Rohproduktes zurückbleiben. Die Herstellung des Paraffinbasisöles No. 6 aus einem Naphtenbasisöle wäre also verständlich*).

Ich habe von einem zweiten Raffineur erfahren können, daß anderen Orts Paraffinöle aus sogenannten mexikanischen Asphaltölen hergestellt werden. Die mexikanischen Öle sind sehr stark asphalthaltige Naturprodukte. Nach der Entfernung des Asphaltes und darauffolgende Raffination bleiben die nicht verasphaltierenden Paraffinkohlenwasserstoffe zurück. In diesem Falle hat die Natur zum Teil die Raffination mit Schwefelsäure ersetzt, indem die Oxydation der asphaltbildenden Naphtene und Polynaphtene bis zu einem gewissen Grade im Erdinnern vor sich gegangen ist.

Auch diese Erfahrungstatsachen aus der Technik stützen die im theoretischen Teil gemachten Erläuterungen über die Widerstandsfähigkeit der Paraffinkohlenwasserstoffe gegen Verharzung und Verasphaltierung.

Nicht nur durch diese, mehr theoretischen Auseinandersetzungen wird die Zugehörigkeit des Öles No. 6 zu den Paraffinbasisölen gestützt, sondern auch durch meine Oxydations-Versuchsergebnisse. So verhält sich das Öl bei der Oxydation, zum Unterschied von Naphtenbasisölen, genau gleich wie die hochraffinierten Paraffinbasisöle No. 3, No. 4 und No. 7. Es zeigte eine starke Säureentwicklung (sehr hohe Verteerungszahl) und äußerst geringe Schlammabildung (niederen Sludge-Test).

Der sehr tiefliegende Stockpunkt ist auf die Anwesenheit größerer Mengen bei niederen Temperaturen flüssige Paraffine oder, was gleichbedeutend ist, auf die große Menge tiefsiedender Bestandteile zurückzuführen (vergleiche Siedeanalyse).

Wenn man die einzelnen Fraktionen auf ihr Verhalten in der Kälte prüft, so zeigt sich folgendes Bild:

Öl No. 6.

I. Fraktion	Stockpunkt — 45°	dünnsalbartig, trübe
II. "	" — 25°	" trübe
III. "	" — 7°	" trübe
Rückstand	" 0°	sehr stark trübe

* Die Überführung eines russischen Naphtenbasisöles in ein Paraffinbasisöl (Paraffinum liquidum) durch langsam weiter-schreitende Raffination mit Schwefelsäure und Oleum führte ich nach Beendigung dieser Arbeit selbst aus. Es bestätigt sich alles oben Erwähnte. Es wurde dabei weder eine Krackung noch eine Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe festgestellt, sondern eben ein fortschreitendes Entfernen der cyclischen Kohlenwasserstoffe (Naphtene und Polynaphtene), somit ein langsames Verschwinden der Naphtenbasisöl-Eigenschaften und Hand in Hand damit ein immer deutlicher werdendes Auftauchen der Paraffinbasisöl-Eigenschaften sowohl in chemisch-physikalischer Hinsicht als auch was die Oxydationserscheinungen anbelangt. Es bestätigten sich außerdem alle in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen in bezug auf Oberraffination und Mischung von Ölen verschiedener Zusammensetzung und den damit wechselnden Oxydationserscheinungen. Die Wirtschaftlichkeit einer derartigen Herstellung von Paraffinum liquidum ohne Kenntnis speziell günstiger Verfahren scheint mir jedoch fragwürdig, doch scheint es leichter zu sein Paraffinum liquidum aus Naphtenbasisölen herzustellen als gewisse Paraffinbasisöle von Schwefelverbindungen vollständig zu befreien, was oft überhaupt nicht möglich ist und doch erfolgen müßte um reines Paraffinum liquidum zu erhalten.

Festes Paraffin ist also doch, aber in geringen Mengen vorhanden. Dagegen zeigt sich bei Öl No. 10 folgendes:

Öl No. 10.

I., II., III. Fraktion bei — 45° noch flüssig und klar.
Rückstand: Stockpunkt — 25°.

Daß sich Paraffin unter dem Einfluß der Raffination neu bilden kann, ist bis jetzt nicht bekannt und auch sehr unwahrscheinlich. Auch bei der Destillation ist es kaum möglich, daß sich solches neu gebildet hatte, denn sie wurde bei einem Druck von 0,3—0,4 mm Hg-Säule und unter Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Dampfförmige Zersetzungsprodukte entstanden während der Destillation nicht, und eine erhöhte Jodzahl des destillierten Öles konnte nicht festgestellt werden. Graefe⁵⁰ zeigte sogar, daß hochmolekulare Paraffine bei der Destillation eher der Zersetzung unterliegen, als daß sie sich neu bilden. Außerdem schließt Gurwitsch aus den eigenen, sowie aus allen bis jetzt ausgeführten Forschungen Anderer auf diesem Gebiete, daß die erhöhten Ausbeuten an kristallinischem Paraffin beim Verkracken von Rohölen und Ölrückständen wahrscheinlich weder einer Neubildung von Paraffin, noch einer Umwandlung von Protoparaffin (amorph) in Pyroparaffin (kristallin), also einer Strukturänderung der Paraffinmoleküle durch die Temperaturerhöhung, beruhe, sondern durch die Verschiedenheit der das Paraffin begleitenden Öle bedingt werde. „Die Reinigung der paraffinhaltigen Produkte übt einen merklichen Einfluß auf ihren Stockpunkt aus; dieser Einfluß hat seine Ursache darin, daß Harze und dergleichen Stoffe die Kristallisation des Paraffins verhindern und es entweder in Lösung oder vielleicht im Zustande feinsten Zerstäubung festhalten.“ So schreibt Gurwitsch.

Zusammenfassend gesagt ist es also sehr wohl möglich, daß das Öl No. 6 durch Raffination eines russischen Naphtenöles mit Schwefelsäure unter großem Verlust an Öl und unter Zurücklassung von reinen Paraffinkohlenwasserstoffen erhalten werden kann, wodurch es aber gleichzeitig in die Klasse der Paraffinbasisöle übergeht, was durch die auftretenden Oxydationserscheinungen vor allem gestützt wird. In diesem Falle ist die Raffination keine solche mehr im eigentlichen Sinne des Wortes, da sie zum größten Teile nicht mehr in der Entfernung von eigentlichen Verunreinigungen besteht; sie kann sogar von einem gewissen Standpunkt aus als Oberraffination bezeichnet werden, in dem Sinne, daß das Öl eine Verschlechterung erfährt, da es seine Widerstandsfähigkeit gegen oxydative Einflüsse verliert (sehr starke Säurebildung bei der Oxydation).

Eine Zwischenstufe dieser Raffination, das Öl No. 10, gehört vor allem auf Grund der Oxydationserscheinungen (hoher Sludge-Test) noch in die Klasse der Naphtenbasisöle, was jedoch nicht ausschließt, daß es Paraffinkohlenwasserstoffe und festes Paraffin gelöst enthält. Ein bereits hochraffiniertes Produkt ist Öl No. 10 auch, da der Schwefelgehalt sehr gering ist.

Die Anwesenheit von geringen Mengen viskositäts-erhöhender, zum Teil harzhartiger Verbindungen, die sich in aufeinanderfolgenden Fraktionen an-

⁵⁰ Petroleum 3, Seite 1131.

reichern, verhindert auch beim starken Abkühlen das Auskristallisieren der sonst schon geringen Mengen festen Paraffins. Für die Anwesenheit dieser hochviskosen schwefelhaltigen Harze spricht außerdem das Höherliegen der Viskosität, des spez. Gewichts und des Schwefelgehaltes im Vergleich zu Öl No. 6, welches, wie wir sahen, wegen erfolgter Weiteraffination diese Verbindungen nicht mehr enthält.

Die Unterschiede in den Verbrennungswärmen, im Wasserstoff- und im Kohlenstoffgehalt sind zum größten Teil auf die Anwesenheit der Naphtene und Polynaphtene im Öl No. 10 zurückzuführen. Wenn das Öl No. 6 aus dem Öle No. 10 durch die beschriebene Raffination erhalten wurde, so ist dadurch ferner die Jodzahl der I. Fraktion von 3,09 auf 0,59, die Refraktometerzahl derselben von 1,4860 auf 1,4638 zurückgegangen; außerdem ist Farbe und Fluoreszenz völlig verschwunden. Diese Veränderungen wären also vor sich gegangen, zu einem kleinen Teil infolge der Entfernung der noch geringen Menge harzartiger schwefelhaltigen Stoffe, zum größten Teil aber infolge der Entfernung der bei der Oxydation schlammbildenden Naphtene und Polynaphtene.

Auch dies würde mit den bis jetzt bekannt gewordenen Forschungsergebnissen übereinstimmen.

Die Einteilung der Öle, besonders hochraffinierter Produkte, in die zwei Gruppen ist also eine willkürliche, da, wie gezeigt, durch Raffination das eine in das andere, verbunden mit mehr oder weniger großem Ölverlust, übergeführt werden kann.

Es sei erwähnt, daß ich die meisten dieser Öle, welche die verschiedenen Firmen zur Verfügung stellten, schon mit der Bezeichnung: Paraffinum liquidum, Paraffinbasisöl oder Naphtenbasisöl, erhalten habe und, daß diese Bezeichnungen zutreffend waren. Dies war mir ein Beweis dafür, daß auch in der Technik bei der Unterscheidung der Erdöle die Trennung in diese zwei Gruppen erfolgt.

Wenn wir in Tabelle 5 die Verbrennungswärmen der verschiedenen Öle miteinander vergleichen, so ist auffallend, daß je höher raffiniert die Öle sind, desto höher die Verbrennungswärmen liegen. Dies hängt davon ab, daß der Gehalt an Verunreinigungen, wie Schwefelgehalt und Sauerstoffgehalt, die Verbrennungswärmen bedeutend herunterdrückt. Deutlich erkennbar ist, daß hochraffinierte Paraffinbasisöle um 200—300 Wärmeeinheiten höherliegende Verbrennungswärmen aufweisen als hochraffinierte Naphtenbasisöle.

Aus den Elementaranalysen ist ersichtlich, daß hochraffinierte Paraffinbasisöle wasserstoffreicher, als hochraffinierte Naphtenbasisöle sind. Mit dem Kohlenstoffgehalt dieser Produkte verhält es sich umgekehrt. Die Elementaranalysen schlecht raffinierter Vertreter beider Gruppen zeigen diese Unterschiede nicht mehr, da die relativ großen und wechselnden Sauerstoff- und Schwefelgehalte keinen Vergleich mehr ermöglichen.

Mit Berücksichtigung möglichst vieler Eigenschaften der Öle kann, wie aus diesem Abschnitt hervorgeht, ihre Zugehörigkeit zu der einen oder andern Gruppe sicher festgestellt werden.

5. Oxydierbarkeit verschiedener Öle.

a) Oxydationserscheinungen bei verschiedenen Temperaturen.

Zu diesen Versuchen wählte ich die Temperaturen 90°, 120° und 150°, da zwischen diesen Punkten

gleiche Intervalle von je 30° liegen und die Temperaturstufen gleichmäßig verteilt sind in dem Temperaturbereich, der zur Oxydation von Ölen hauptsächlich in Frage kommen kann.

Bei einer 70stündigen Erhitzung unter Blasen mit Sauerstoff bei 90° verändert sich irgend ein Öl überhaupt kaum.

Bei 150° ist die Oxydation schon sehr heftig und weit fortgeschritten, so daß sonst deutliche Unterschiede in den Erscheinungen zwischen den einzelnen Ölen, sofern es sich nicht um ganz extreme Fälle handelt, überhaupt nicht mehr so deutlich hervortreten.

Wir werden gleich bemerken, daß die feineren Unterschiede zwischen den einzelnen Ölen bei der Oxydation am deutlichsten um 120° herum zu erkennen sind, wenn die Dauer der Erhitzung 70 Stunden beträgt.

Ich bemerke außerdem, daß Temperaturen über 150°, abgesehen von Überhitzungen, im Transformator kaum je erreicht werden und daß über 150° oft schon bedeutende Mengen der leichtesten Bestandteile der Öle zu destillieren beginnen, da ja der Flammpunkt, der von der Menge dieser entweichenden leichten Bestandteile bis zu einem gewissen Grade abhängig ist, bei vielen Ölen nicht sehr viel höher liegt als 150°. Infolgedessen gibt es auch keine Ölprüfungsmethode, die eine Temperatur von 150° übersteigt*).

Was die untere Grenze von 90° anbelangt, so wiederhole ich, daß die Temperatur nicht ausreicht, um beim Blasen der Öle mit Sauerstoff nach 70 Stunden einen Unterschied in den verschiedenen Ölen, besonders wenn diese gegen oxydative Einflüsse widerstandsfähig sind, wahrzunehmen.

Die Dauer der Erhitzungen habe ich auf 70 Stunden angesetzt, da sie die längste Erhitzungsdauer ist, die bis jetzt bei den verschiedenen Methoden der Ölprüfung angewandt wurde, sofern es sich nicht um spezielle Dauerprüfmethoden, die ohne Blasen des Öles mit Luft oder Sauerstoff ausgeführt werden, handelt. Außerdem ist die Dauer von 70 Stunden für eine mittlere Temperatur von 120° außerordentlich günstig gewählt, weil Öle, die dem Angriff des Sauerstoffs großen Widerstand leisten, nach der Oxydation noch kaum verändert erscheinen, während leichter oxydierbare Öle bei dieser Temperatur schon relativ stark angegriffen werden. Kupfer wurde bei diesen Oxydationsversuchen nicht angewandt, und zwar aus folgenden Gründen: Wir wissen aus dem theoretischen Teil, daß die Anwesenheit von Kupfer außerordentlich stark beschleunigend wirkt auf den Verlauf der Oxydation und daß diese Beschleunigung zum größten Teil auf einer katalytischen Wirkung des Kupfers beruht. Diese katalytische Wirkung des Kupfers ist besonders bei schlecht raffinierten Ölen so groß — es bildet sich unter seinem Einfluß z. B. so viel Schlamm —, daß feinere Unterschiede im Verlauf der Reaktion dadurch ganz verschwinden. Es werden gewisse Vorgänge, welche zur Erklärung des Reaktionsmechanismus wichtig sind, einfach überdeckt.

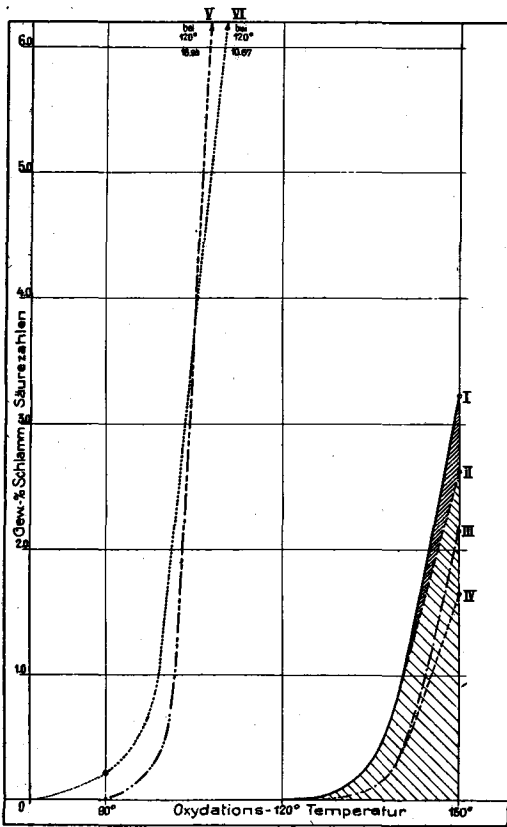
Was die Versuchsanordnung, die experimentelle Ausführung der Oxydationen und die Aufarbeitung der Proben anbelangt, verweise ich auf Abschnitt 1, 2 und 3.

Die im folgenden herangezogenen (besprochenen) beiden hochraffinierten Öle von ganz verschiedener

*) Ausgenommen eine unter Druck bei relativ sehr hohen Temperaturen in Frankreich angewandte Methode.

Zusammensetzung und ganz verschiedenem Charakter wurden mir als Transformatorenöle von zwei verschiedenen Firmen zur Verfügung gestellt. Aus Figur 4 und der dazu gehörigen Tabelle 6 ersehen wir, daß das Öl No. 3 nach 70stündiger Oxydation bei 90° noch kaum merklich angegriffen wurde. Das Öl ist vollständig farblos und klar wie anfangs. Es hat sich weder Schlamm noch öllösliche Säure gebildet (siehe Kurven I, II und V). Der einzige Umstand, der uns beweist, daß die Oxydation schon schwach eingesetzt hat, ist, daß schon jetzt geringe Mengen flüchtiger Säuren auftraten (Kurve VI) und zwar von der Säurezahl 0,22 berechnet auf die angewandte Menge Öl. Ich mache ganz besonders auf diesen Umstand aufmerksam, weil von vielen Forschern ausgesagt wird, daß die flüchtigen Säuren erst bei höherer Temperatur gebildet werden.

Betrachtet man die Oxydationserscheinungen während und nach einer 70stündigen Oxydation



Figur 4. Oxydationserscheinungen an Paraffinbasisöl No. 3 (hochraffiniert) nach 70stündigem Blasen im Sauerstoffstrom bei verschiedenen Temperaturen.

- Kurve I = Gesamter Schlamm
- „ II = Gelöster Schlamm, hell schraffiert
Differenz: Ausgefallener Schlamm, dunkel schraffiert.
- „ III = Säure im Gesamtschlamm
- „ IV = Säure im gelösten Schlamm
Differenz: Säure im ausgefallenen Schlamm.
- „ V = Säure im filtrierten Öl
- „ VI = Flüchtige Säure.

In diesem speziellen Fall stellt die hell schraffierte Fläche nicht eigentlichen Schlamm dar, sie bedeutet vielmehr die Menge durch Fullererde extrahierbarer, hochmolekularer Fettsäuren oder Wachsester.

bei 120° im Sauerstoffstrom, so bemerkt man, daß die Reaktion erst zwischen dem zweiten und dritten Tage heftig einsetzt. Diese Erscheinung stimmt mit der Beobachtung von Kelber überein, der bemerkte, daß bei der Oxydation von Paraffin die Reaktion immer erst nach einer gewissen Zeit beginnt.

Es scheint somit, daß gut raffinierte Paraffinbasisöle, wie dieses Öl Nr. 3, unter Umständen längere Zeit äußerst widerstandsfähig gegen Sauerstoffangriff sind. Wenn jedoch die Oxydation einmal begonnen hat, so schreitet sie rasch weiter. Dies hängt wahrscheinlich mit der Bildung der Peroxyde zusammen und dem nachherigen Abspalten von atomarem Sauerstoff, dessen oxydierende Wirkung bedeutend stärker ist, als die des molekularen Sauerstoffs.

Kaum hat die Reaktion eingesetzt, so erfolgt von Zeit zu Zeit im Kolben heftiges Stoßen, und es beginnt die Destillation großer Mengen Wasser, die sich im Kolbenhals kondensieren und an dessen Wänden herunterlaufend, ins Öl zurückgelangen. Sie bewirken dadurch von neuem heftiges Stoßen. Es sind dieselben Erscheinungen, die auftreten, wenn sich in einem heißen Ölbad Wassertropfen befinden.

Außerdem lassen sich in der Vorlage (Péligotröhre) große Mengen flüchtiger Säuren auffangen.

Nach beendiger Erhitzung sammelt sich das Wasser unten im Kolben. Das Öl ist vollständig klar, sehr schwach gelblich, aber sehr dickflüssig und stark sauer geworden (Kurve V). Der Geruch des Öles ist stechend und es konnten Ameisensäure, Essigsäure und Valeriansäure erkannt werden. Infolge großer Mengen Säuren ist die Säurezahl und die Verteerungszahl eine sehr hohe. Auch bei dieser Oxydationsprobe hat sich weder Schlamm, der im Öl gelöst ist, noch ausgefallener Schlamm gebildet.

Bei 150° treten dieselben Erscheinungen auf wie bei 120°, jedoch viel früher. Das Stoßen und das Kondensieren von Wasser im Kolbenhals zeigt sich schon nach fünfständiger Erhitzung. Nach Verlauf von 70 Stunden ist das Öl in heißem Zustande klar, hellbraun, kalt ist es sehr schwach getrübt und sehr dickflüssig. Nach dem Filtrieren bleibt die Trübung als geringe Spuren von Schlamm auf dem Filter zurück. Der Schlamm ist nach dem Waschen mit Petroläther hellbraun und leicht löslich in Chloroform. Nach dem Abdestillieren des letzteren bleibt eine ziemlich spröde, braunrote, asphaltartige Masse zurück. Diese geringen Schlamm-mengen sind wahrscheinlich auf Verunreinigungen des Paraffinöles an cyclischen Kohlenwasserstoffen zurückzuführen, denn die entstehenden festen Produkte sind der bei Naphtenölen in großer Menge entstehenden Schlämmen ganz gleich. Die mit Fullererde extrahierbaren Stoffe sind in der Kälte wachsartig, in der Wärme dickflüssig; sie sind verseifbar und entsprechen wahrscheinlich den von Grün gefundenen Wachsestern.

Außerdem haben sich am Kolben ganz geringe Mengen dunkelbrauner Produkte abgesetzt; sie sind weder in Benzol noch in Chloroform löslich. Diese Produkte können nur auf mechanische Art oder mittelst Chrom-Schwefelsäure aus dem Kolben entfernt werden. Sie lösen sich in Form dünner Häutchen ab, welche elastische zähe Eigenschaften haben und an kautschukähnliche Polymerisations-

Tabelle 6. Oxydationserscheinungen am hochraffinierten Paraffinbasisöl No. 3, am hochraffinierten Naphtenbasisöl No. 10 und am Gemisch beider (Verhältnis 1:1) im Anlieferungszustand und nach 70stündigem Blasen im Sauerstoffstrom bei verschiedenen Temperaturen.
 a) Säurezahlen (SZ.) bezogen auf die anoxydierte Menge Öl.

Zustand der Öle nach der	Anlieferung			Oxydation bei 90°			Oxydation bei 120°			Oxydation bei 150°			In der graphischen Darstellung begrenzt durch	
	Anlieferung			Oxydation bei 90°			Oxydation bei 120°			Oxydation bei 150°				
	No. 3	No. 10	Gemisch	No. 3	No. 10	Gemisch	No. 3	No. 10	Gemisch	No. 3	No. 10	Gemisch		
Bezeichnung der Öle														
Flüchtige Säuren, SZ.	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	Spur	10,67	1,26	2,57	26,42	4,91	11,77	Kurve VI	
Säure im filtrierten Öl, SZ.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Spur	16,93	0,06	2,06	20,68	1,31	3,38	—*)	
Säure im ausgefallenen Schlamm, SZ.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31	0,52	0,34	0,78	Kurven III und IV	
Gesamte Säure im Öl, SZ.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Spur	16,93	0,06	2,37	21,20	1,65	4,16	—	
Säure im gelösten Schlamm, SZ.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,42	1,65	0,95	1,23	Kurve IV	
Aus dem Öl durch Fullerde nicht extrahierbare Säuren	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Spur	16,93	0,00	1,64	19,03	0,36	2,15	Kurve VII*)	

*) In Figur 4 ist für das oxydierte Öl No. 3 die Säure im filtrierten Öl d. h. die durch Fullerde nicht extrahierbare Säure durch Kurve V dargestellt.

b) Gewichtsprozentige Schlamm bezogen auf die anoxydierte Menge Öl.

Zustand der Öle nach der	Anlieferung			Oxydation bei 90°			Oxydation bei 120°			Oxydation bei 150°			In der graphischen Darstellung	
	Anlieferung			Oxydation bei 90°			Oxydation bei 120°			Oxydation bei 150°				
	No. 3	No. 10	Gemisch	No. 3	No. 10	Gemisch	No. 3	No. 10	Gemisch	No. 3	No. 10	Gemisch		
Bezeichnung der Öle														
Ausgefallener Schlamm (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	0,60	0,42	1,85	dunkel schraffiert	
Gelöster Schlamm (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43	0,91	2,62	1,48	1,96	hell schraffiert	
Gesamtgebilder Schlamm (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43	1,21	3,22	1,90	3,81	dunkel + hell schraffiert.	

produkte erinnern. Mit Benzin vollständig vom Öl befreit, sind sie spröde harte Substanzen und vollständig unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Nach diesen Eigenschaften sind sie wahrscheinlich als Karboide zu bezeichnen. Wenn wir beobachten, an welchen Teilen des Kolbens sich diese Körper befinden, so können wir uns leicht ein Bild ihrer Entstehungsweise machen. Sie treten nämlich überall dort auf, wo die sauren Bestandteile des Öles in der Hitze mit Sauerstoff und Wasser zusammenkommen. Dies ist vor allem der Fall auf dem Boden des Kolbens, dort, wo das Sauerstoff-einleitungsrohr ausmündet und wo die Wassertropfen nach der Kondensation im Kolbenhals hingelangen. Die Häutchen zeichnen die Form von Wassertropfen auf der Kolbenwandung ab. Außerdem entstehen sie im Kolbenhalse selbst und zwar an jener Stelle, wo letzterer aus dem heißen Ofen herausragt. Es ist dort wieder der Ort, wo saure Bestandteile (in diesem Falle mehr flüchtige) mit Sauerstoff und Wasser (herabfließendes Kondenswasser) bei hoher Temperatur zusammenkommen.

Auch bei der Dauererhitzung ist ihre Entstehung zu beobachten. Dort bilden sie sich ebenfalls, wie wir sehen werden, unter denselben Umständen, sonst aber nicht.

Infolge der geringen Schlamm- und Säurebildung bleibt auch die Sludge-Zahl dieses Öles eine ganz geringe, trotz der Anwesenheit von Kupfer, welches die Schlamm- und Säurebildung sonst katalytisch beschleunigen würde.

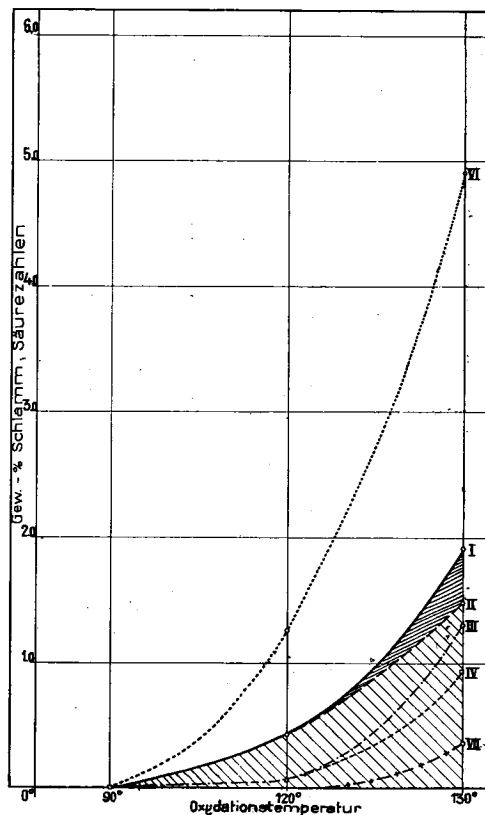
Das Ausbleiben des Schlammes ist verständlich, da das behandelte Öl eben keine oder nur äußerst geringe Mengen schlammbildender Körper enthält. Es ist ein Paraffinbasisöl, dessen Oxydationsprodukte, wie wir im theoretischen Teil gesehen haben, keine asphaltähnlichen Produkte sind, sondern im Öl lösliche Säuren. Wenn das sie enthaltende Öl mit Benzin versetzt wird, so bleiben sie in Lösung, sie erhöhen also die Sludge-Zahl nicht. Auch die besprochenen Polymerisationsprodukte, die dunkeln, an den Wandungen des Kolbens gebildeten Häutchen, entgehen der Sludge-Zahl-Bestimmung, da sie in Benzol unlöslich sind und nur die benzollöslichen Schlammprodukte die Höhe der Sludge-Zahl festlegen. Die einzigen Produkte, die in diesem Falle überhaupt eine Sludge-Zahl auftreten lassen, sind die besprochenen geringen Schlammmengen, die nach dem Erkalten des Öles die geringe Trübung hervorrufen. Nur jene Schlammprodukte sind in Benzin unlöslich und werden von Benzol gelöst, wodurch sie in diesem Falle eine Sludge-Zahl von 0,05% hervorrufen. Aus diesen Gründen ist es erklärlich, daß hochraffinierte Paraffinbasisöle dem Sludge-Test genügen und ich werde später zeigen, daß diese in England zur Füllung von Transformatoren benutzten Öle der Klasse A wahrscheinlich aus bestimmten Fraktionen von hochraffinierten Paraffinölen (Paraffinum liquidum) hergestellt werden. Infolge der großen Mengen an verseifbaren Säuren, die bei der Oxydation entstehen, wird die Verteerungszahl bei dem untersuchten Öl No. 3 eine sehr große, sie beträgt 8,49%. Ein der Klasse A der englischen Normen genügendes Öl wird nur dann den deutschen Verteerungszahl-Normen entsprechen, wenn die Fettsäurebildung eine sehr geringe ist. Dies kann bei sludge-freien Paraffinölen mit bestimmten Siedegrenzen der Fall sein (siehe Öl No. 5, Tabelle 5). Die hohe Verteerungszahl bei Öl No. 3 ist hauptsächlich der Oxydierbarkeit der

in diesem Paraffinbasisöl anwesenden niederen Ölfraktionen zuzuschreiben, was später eingehender besprochen wird.

Das Öl No. 10, ein hochraffiniertes russisches Naphtenbasisöl, verhält sich bei gleichen Oxydationsbedingungen ganz anders als das eben besprochene Öl No. 3. Figur 5 und Tabelle 6 zeigen uns, daß es bei 90° absolut unverändert blieb. Es hatten sich nicht einmal kleine Mengen flüchtiger Säuren gebildet.

Nach 70stündigem Blasen mit Sauerstoff bei 120° war es kaum merklich nachgedunkelt, es war klar und zeigte weder Trübung noch Bodensatz. Die Säurezahl blieb äußerst gering, sie betrug 0,06, währenddem sie bei Öl No. 3 den Betrag von 16,93 erreicht hatte. Infolgedessen ist die Verteerungszahl ebenfalls eine äußerst geringe, 0,09%.

Bei 150° setzte auch hier die Oxydation sehr stark ein, doch die dabei auftretenden Erscheinungen sind auffallend andere als bei Öl No. 3. Heiß zeigte das Öl dunkelrotbraune Farbe, keine Trübung und geringen schwarzen, flockigen Niederschlag. Auf



Figur 5. Oxydationserscheinungen an Naphtenbasisöl No. 10 (hochraffiniert) nach 70stündigem Blasen im Sauerstoffstrom bei verschiedenen Temperaturen.

- Kurve I = Gesamter Schlamm
- „ II = Gelöster Schlamm, hell schraffiert
Differenz: Ausgefallener Schlamm, dunkel schraffiert.
- „ III = Säure im Gesamtschlamm
- „ IV = Säure im gelösten Schlamm
Differenz: Säure im ausgefallenen Schlamm.
- „ VI = Flüchtige Säure
- „ VII = Säure im extrahierten Öl (durch Fullererde nicht extrahierbare Säure).

dem Filter mit Petroläther gewaschen, erschien dieser dunkelbraun, und mit Benzol oder Chloroform gelöst und durch Abdestillieren des letzteren isoliert, stellte er eine spröde, glänzende, schwarze Masse dar, welche letztere beim Erwärmen nicht schmelzbar war, sich in der Hitze jedoch aufblähte.

Beim Abkühlen des heißfiltrierten Öles trat starke Trübung auf. Die Flocken ballten sich zusammen und setzten sich auf Boden und Wandung des Kolbens als brauner Niederschlag ab. Auf dem Filter mit Benzin gewaschen und getrocknet, erschien der Niederschlag als leichter pulveriger Schlamm von hellbrauner Farbe. Der Schlamm war in Chloroform und Benzol sehr leicht löslich und bildete nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels eine ziemlich spröde, mattglänzende rotbraune Masse.

Das kalte, filtrierte, rotbraune Öl enthielt außerdem bedeutende Mengen gelösten, durch Fullererde extrahierbaren Schlamm, der isoliert rotbraune Farbe besaß, durchsichtig war und harzige Eigenschaften hatte.

Die im heißen Öle als braun-schwarzer Schlamm erscheinenden ausgefallenen Produkte bestehen zum Teil aus Oxydationsprodukten von schwefelhaltigen Körpern, die dieses Öl in geringem Maße enthält (siehe Tabelle 5) und die, wie wir später sehen werden, durch die Oxydation vor allem angegriffen werden; zum Teil bestehen sie wahrscheinlich auch aus schon in Anhydride oder Asphaltene übergegangenen Oxydationsprodukten.

Der durch Abkühlen des Öles sich ausscheidende, weitaus größere Teil des Schlammes stellt die Oxydations- und Polymerisationsprodukte dar, welche durch die Oxydation von Naphtenen und Polynaphtenen entstanden sind. Es sind mit größter Wahrscheinlichkeit die analogen Produkte, die Charitschkoff als sirupartige saure Verbindungen bei der Oxydation von tiefsiedenden Naphtenen erhielt. Sie sind, wie wir sahen, im heißen Öle löslich, fallen aber durch Abkühlen desselben aus. Dies geschieht nicht vollständig, da das filtrierte kalte Öl mit Benzin versetzt weitere Mengen dieses benzinunlöslichen Schlammes lieferte.

Dieser Umstand beweist uns zugleich, daß der Schlamm sich nicht erst im Momente des Abkühlens durch plötzlich eintretende Polymerisation bildet, sondern daß er schon im heißen Öle anwesend ist und sich erst beim Abkühlen infolge des geringeren Lösungsvermögens des Öles ausscheidet. Dies erfolgt aber nicht vollständig, ein kleinerer Teil bleibt im Öle gelöst und kann durch Benzin gefällt werden. Wir ersehen daraus die Zweckmäßigkeit des Benzinzusatzes bei einer Sludge-Test-Bestimmung.

Aus dem beschriebenen Verhalten dieses Schlammes zeigt sich, daß letzterer identisch mit dem sich vor allem auf den Kühlsystemen der Transformatoren absetzenden Schlamm ist. Die durch Fullererde extrahierbaren harzigen Stoffe sind Übergangsprodukte zu diesen Schlämmen. Sie verlieren erst durch die Extraktion mit Fullererde⁵¹ ihre Benzinlöslichkeit, werden also beim Versetzen des Öles mit Benzin nach einer Oxydation nach der Sludge-Test-Methode nicht mitbestimmt.

Außer diesen ausgefallenen und extrahierbaren schlammbildenden Produkten waren in dem Öle

saure Verbindungen vorhanden, die durch Fullererde nicht ergriffen werden konnten. Es sind bei höherer Temperatur flüchtige Säuren gleicher Art, wie die bei der Oxydation eines hochraffinierten Paraffinbasisöles entstehenden niederen Säuren der Fettsäurereihe. Ich vermute, daß sie durch Abspaltung und Oxydation offener Seitenketten der Naphtene und Polynaphtene entstehen. Da bei diesen die erwähnten Seitenketten lange nicht in dem Maße vorhanden sind wie bei Isoparaffinen, so erklärt sich auch, daß die Menge der flüchtigen Säuren bei der Oxydation eines Naphtenbasisöles lange nicht so groß ist, wie bei reinen Paraffinbasisölen (vergl. Figur 4 und Figur 5 und Tabelle 6). Die Seitenketten scheinen auch schwerer oxydabel und abspaltbar zu sein als bei Paraffinen, denn sie treten immer erst bei hoher Temperatur auf.

Infolge der Anwesenheit großer Mengen von Körpern, die bei der Oxydation schlammartige Produkte geben, welche auch im Benzin unlöslich sind, ist die Sludge-Zahl aller Naphtenbasisöle eine relativ hohe. Dies um so mehr, als bei Bestimmung der Sludge-Zahl Kupfer während der Oxydation zugegen ist, welches den Angriff des Sauerstoffs katalytisch beschleunigt.

Die Sludge-Zahl des Öles No. 10 beträgt 1,13%.

Bei der Oxydation der beiden Öle No. 3 und No. 10 bestätigt sich also das im theoretischen Teil erklärte Verhalten von reinen Paraffinbasis- und Naphtenbasisölen. Dasselbe geschieht auch bei Dauererhitzungen unter Bedingungen, die denjenigen im Transformator nachgeahmt werden.

Ein prinzipieller Unterschied besteht also nicht zwischen Dauererhitzungen und Blasemethoden.

Es folgt die Besprechung der Oxydationserscheinungen an schlechten, wenig raffinierten Transformatorenölen. Solche werden heutzutage in der Schweiz selten mehr, wurden jedoch während des Krieges hauptsächlich zur Füllung von Transformatoren verwendet.

Trotzdem also die praktische Verwendung solcher Öle nicht mehr überall in Betracht kommt, muß ich die bei denselben auftretenden Oxydationserscheinungen eingehend besprechen, da sich letztere sehr deutlich zeigen und somit zur Aufklärung der sich abspielenden Reaktionen viel beitragen.

Aus dem Oxydationsverlauf in Öl No. 1, Figur 6 und Tabelle 7 sehen wir vor allem, daß dieses Öl zum Unterschied von den eben besprochenen beiden hochraffinierten Ölen schon im Anlieferungszustande, also vor der eigentlichen Oxydation, sauer ist und durch Fullererde extrahierbare, im Öle gelöste Schlämme enthält. Dies ist ein Beweis dafür, daß das Öl schlecht raffiniert ist, was außerdem in Tabelle 5 durch den hohen Schwefelgehalt zum Ausdruck kommt. Das Schütteln mit konz. Schwefelsäure, sowie die Ausführung der Morawskischen Reaktion zeigen dasselbe. Ferner ersehen wir aus Tabelle 5, daß das Öl infolge des hohen Stockpunktes in die Klasse der Paraffinbasisöle gehört. Der hohe Stockpunkt ist bedingt durch die Ausscheidungen von festen Paraffinkristallen oder Paraffinschuppen, die gleichzeitig eine starke Trübung verursachen. Auch mit der Bezeichnung „Paraffinbasisöle“ wurde mir dasselbe von der Raffinerie zur Untersuchung zur Verfügung gestellt.

Nach der 70stündigen Oxydation bei 90° zeigte sich schon starkes Nachdunkeln des Öles, es hatte

⁵¹ Marcusson, „Die natürlichen und künstlichen Asphalte“. Engelmänn, 1921, Seite 23.

sich jedoch noch kein Schlamm ausgeschieden, denn das Öl war vollständig klar und frei von Bodensatz. Wie uns die Extraktion mit Fullererde jedoch beweist, war schon, entsprechend der Nachdunkelung, eine beträchtliche Menge gelösten Schlammes vorhanden. Es waren also schon bedeutende Mengen von Schlamm im Begriffe sich zu bilden, doch war die Oxydation noch nicht so weit fortgeschritten, daß sich die Oxydationsprodukte als Bodensatz abgeschieden hatten.

Nach dem 70stündigen Blasen mit Sauerstoff bei 120° zeigte sich die auffallende Erscheinung, daß der Gehalt an mit Fullererde isolierbaren gelösten Schlämmen etwas zurückgegangen war. (siehe Kurve II, Figur 6 bei 120°). Es hatte sich jedoch eine bedeutende Menge ausgefallener Schlamm gebildet, so daß die Gesamtschlammmenge gleichwohl zugenommen hatte.

Die weitere Umwandlung des gelösten Schlammes in ausgefallenen Schlamm, der sich von selbst aus dem Öle ausscheidet, geht infolgedessen rascher vonstatten als die Anoxydation anderer noch vor-

handener Verbindungen, die beim Angriff des Sauerstoffs später gleichfalls Schlamm bilden.

Im Temperaturbereich von 120—150° stieg dann die entstehende Menge Schlamm sehr stark an. Gleichfalls stieg der Betrag an flüchtigen Säuren (Kurve VI) und wie uns Kurve VII zeigt, entstanden bedeutende Mengen durch Fullererde nicht extrahierbare Säuren, die durch die Oxydation von Kohlenwasserstoffen entstehen, welche keinen Schlamm bilden (Paraffinkohlenwasserstoffe), sowie zum Teil durch Abspalten von Seitenketten an schlammbildenden Produkten. Bei 120° sind solche nicht extrahierbare Säuren auch schon vorhanden. Ich werde weiter unten zeigen, daß ihre Entstehung bei 120° ausschließlich auf letzterem beruht und daß ihre Abspaltung aus den schlammbildenden Produkten erst dann erfolgt, wenn sie beginnen sich aus dem Öle als Schlamm auszuschcheiden, also wenn sie auf einer bestimmten Oxydationsstufe angelangt sind.

Man kann nun die Frage stellen, wie sich das gleiche Öl verhalten würde, wenn es im angelieferten Zustande nicht sauer reagieren und dementsprechend keinen „vorgebildeten Schlamm“ enthalten würde.

Um diese Frage zu beantworten, habe ich eine größere Menge des Öles mit dem gleichen Gewichte getrockneter Fullererde vier Stunden lang kräftig durchgerührt, das Öl von der Fullererde abgepreßt, filtriert und von neuem der Oxydation bei den verschiedenen Temperaturen ausgesetzt.

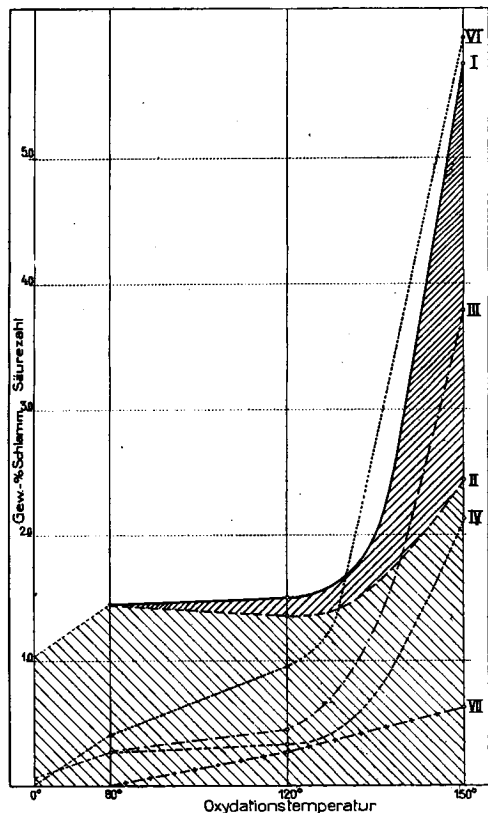
Auf die eben erwähnte Art wurde das Öl wohl gereinigt, aber nur auf mechanische Art, sozusagen durch Filtration. Ein chemischer Eingriff in seine Bestandteile ist nicht erfolgt, so daß die im folgenden auftretenden Erscheinungen nicht auf chemische Veränderungen des Öles zurückzuführen sind. Ich bezeichnete das aus dem Öle No. 1 auf die beschriebene Art erhaltene Öl als Öl No. 1a. Außerlich war demselben keine Veränderung anzusehen. Es war kaum merklich heller in der Farbe geworden. Sein spez. Gewicht sank von 0,889 auf 0,884. Der Charakter und die Zusammensetzung des Öles blieben annähernd gleich, doch enthielt das Öl vor der Oxydation keinen gelösten „vorgebildeten Schlamm“ mehr.

Die Resultate der Oxydation des Öles No. 1a sind in Figur 7 Tabelle 8 aufgezeichnet.

Bereits nach 70 Stunden bei 90° hat sich öl-löslicher Schlamm wieder gebildet. Seine Menge nahm bei steigender Temperatur zu, aber die Schlammausscheidung als Bodensatz blieb bei 120° noch aus. Die Oxydation, Polymerisation und Kondensation der schlammbildenden Substanzen war noch nicht so weit fortgeschritten, daß die gebildeten Körper als Schlamm ausgefallen waren. Durch Beschleunigung der Oxydation, durch Temperaturerhöhung, trat dies ein, aber die Menge des bei 150° gebildeten Schlammes erreichte nicht den Betrag, wie beim ungereinigten Öl No. 1.

Vergleichen wir die gebildeten Gesamtschlamm-mengen der beiden Ölproben miteinander, die nach 70stündigem Blasen mit Sauerstoff bei 150° entstanden sind, so zeigt sich, daß die Mengendifferenz beider größer ist, als die Menge des aus dem angelieferten Öle vor der Oxydation mit Fullererde entfernten „vorgebildeten Schlammes“. Es ist dies folgendermaßen zu erklären:

Schlecht raffinierte Öle enthalten die von Marcusson als neutrale Erdölharze bezeichneten Ver-



Figur 6. Oxydationserscheinungen an Paraffinbasisöl No. 1 (schlecht raffiniert) im Anlieferungszustande nach 70stündigem Blasen im Sauerstoffstrom bei verschiedenen Temperaturen.

- Kurve I = Gesamter Schlamm
- „ II = Gelöster Schlamm, hell schraffiert
Differenz: Ausgefallener Schlamm, dunkel schraffiert.
- „ III = Säure im Gesamtschlamm
- „ IV = Säure im gelösten Schlamm
Differenz: Säure im ausgefallenen Schlamm.
- „ VI = Flüchtige Säure
- „ VII = Säure im extrahierten Öl (durch Fullererde nicht extrahierbare Säure).

Tabelle 7. Oxydationserscheinungen an Paraffinbasisölen No. 1 und No. 2 und Naphtenbasisölen No. 8 und No. 9 im Anlieferungszustand und nach 70stündigem Blasen im Sauerstoffstrom bei verschiedenen Temperaturen.

a) Säurezahlen (SZ.) bezogen auf die anoxydierte Menge Öl.

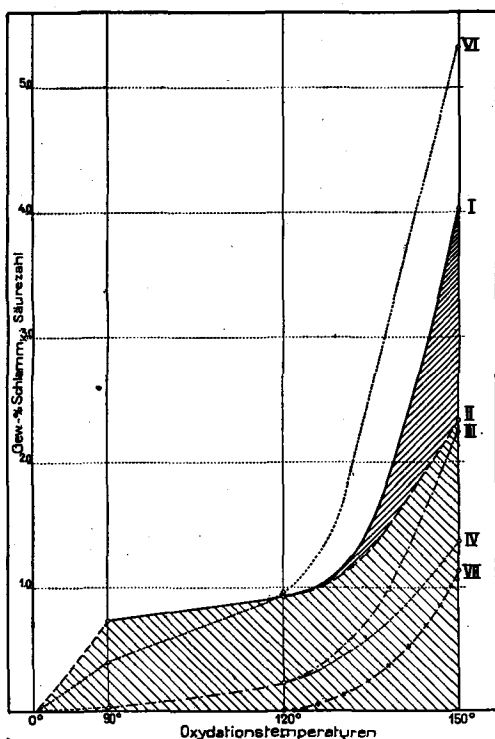
Zustand der Öle nach der	Anlieferung			Oxydation bei 90°			Oxydation bei 120°			Oxydation bei 190°			In der graphischen Darstellung begrenzt durch				
	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9					
														Oxydation bei 120°			Oxydation bei 190°
Bezeichnung der Öle	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9					
Füchtige Säuren, SZ.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,40	0,14	0,14	0,14	0,96	1,03	0,81	0,81	5,97	6,84	4,19	3,76	Kurve VI
Säure im filtrierten Öl, SZ.	0,06	0,27	0,03	0,06	0,28	0,42	0,09	0,15	0,60	0,74	0,17	0,22	2,76	2,73	2,13	2,77	—
Säure im ausgefallenen Schlamm, SZ.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,07	0,00	0,00	1,66	0,98	0,68	1,21	Kurve III und Kurve IV
Gesamte Säure im Öl, SZ.	0,06	0,27	0,03	0,06	0,28	0,42	0,09	0,15	0,70	0,81	0,17	0,22	4,42	3,71	2,82	3,98	—
Säure im gelbsten Schlamm, SZ.	0,06	0,27	0,03	0,06	0,28	0,42	0,09	0,15	0,33	0,53	0,17	0,22	2,13	1,66	1,42	1,49	Kurve IV
Aus dem Öl durch Fullererde nicht extrahierbare Säure	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27	0,21	0,00	0,00	0,62	1,07	0,71	1,28	Kurve VII

b) Gewichtsprozentige Schlamm bezogen auf die anoxydierte Menge Öl.

Zustand der Öle nach der	Anlieferung			Oxydation bei 90°			Oxydation bei 120°			Oxydation bei 150°			In der graphischen Darstellung				
	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9					
														Oxydation bei 120°			Oxydation bei 150°
Bezeichnung der Öle	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9					
Ausgefallener Schlamm (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,10	0,00	0,00	3,33	2,18	1,43	1,65	dunkel schraffiert
Gelbster Schlamm (%)	1,04	1,01	0,45	0,65	1,46	1,23	0,60	0,91	1,36	1,40	0,62	1,02	2,43	2,26	1,92	1,99	hell schraffiert
Gesamtgebildeter Schlamm (%)	1,04	1,01	0,45	0,65	1,46	1,23	0,60	0,91	1,55	1,50	0,62	1,02	5,76	4,45	3,35	3,65	dunkel und hell schraffiert

bindungen in relativ großen Mengen. Sie entstehen nicht erst bei der Oxydation, sondern sind vor derselben im Öle vorhanden. Sie sind, wie erwähnt, die Träger des Schwefel- und Sauerstoffgehaltes der Öle und werden durch Oxydation zuerst angegriffen. Diese Sauerstoffaufnahme erfolgt schon beim Stehen des Öles an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, dann jedoch nur sehr langsam. Es bilden sich daraus sauer reagierende öllösliche Körper, die ich als „vorgebildeten Schlamm“ bezeichnete. Werden die gebildeten Produkte mittelst Fullererde extrahiert, so ist das so gereinigte Öl wieder neutral, enthält aber noch ursprünglich vorhandene Erdölharze, denn diese werden nach der angegebenen Methode von der Fullererde nicht aufgenommen. Von neuem einer Oxydation ausgesetzt, dauert es geraume Zeit, bis sie soweit angegriffen sind, daß sie neuerdings den Weg nehmen über saure „vorgebildete Schlämme“ und als unlöslicher Bodensatz ausfallen.

Daraus folgt sich eine starke zeitliche Verschiebung erneuerter Schlammausscheidung bei einem nach beschriebener Art mit Fullererde ge-



Figur 7. Oxydationserscheinungen an Paraffinbasisöl No. 1 gereinigt mit Fullererde (Öl No. 1a) nach 70stündigem Blasen im Sauerstoffstrom bei verschiedenen Temperaturen.

- Kurve I = Gesamter Schlamm,
- „ II = Gelöster Schlamm, hell schraffiert,
Differenz: Ausgefallener Schlamm, dunkel schraffiert.
- „ III = Säure im Gesamtschlamm,
- „ IV = Säure im gelösten Schlamm,
Differenz: Säure im ausgefallenen Schlamm.
- „ VI = Flüchtige Säure,
- „ VII = Säure im extrahierten Öl (durch Fullererde nicht extrahierbare Säure).

reinigten Öle. Daß jedoch bei einem solchen die Oxydation von Anfang an auch einsetzt, zeigt uns Figur 7 (bei 90°). Vergleichen wir diese Stelle der Kurve mit der entsprechenden Stelle im Oxydationsverlauf des ungereinigten Öles No. 1 in Figur 6, so sehen wir, daß die Mengendifferenz der mit Fullererde extrahierten, im Öle gelösten Schlämme geringer ist, als die Menge des aus dem Öle No. 1 extrahierten „vorgebildeten Schlammes“. Mit anderen Worten, die Menge der im gereinigten Öle No. 1a angegriffenen neutralen Erdölharze ist größer, als die Menge dieser angegriffenen Verbindungen im ungereinigten Öle No. 1, was uns unzweideutig zeigt, daß die „vorgebildeten Schlämme“ die Oxydation auf sich lenken, dadurch selbst rasch weiter oxydiert werden und andere noch vorhandene neutrale Erdölharze vor dem Angriff des Sauerstoffs schützen.

Ein bei der Lieferung „vorgebildeten“, sauer reagierenden Schlamm enthaltendes Öl ist ein solches, welches bis zu einem gewissen, jedoch meist geringen Grade oxydiert ist. Wird die Oxydationswirkung durch Temperaturerhöhung und Einleiten von Sauerstoff verstärkt, so werden vor allem die schon durch den Sauerstoff angegriffenen sauren Körper weiter oxydiert und in Schlamm verwandelt. Der Angriff neuer schlammbildender Körper bleibt nicht aus, aber er ist geringer, als wenn das Öl keine schon zum Teile oxydierten Verbindungen enthält. Dies erklärt die in der Natur zu beobachtenden Erscheinungen, daß bei einem Öle, welches im Begriff ist in Asphalt überzugehen, nicht nur eine Art Übergangprodukte vorhanden sind, sondern daß immer die Anwesenheit sämtlicher Oxydationsstufen konstatiert werden kann.

Wenn die Öle bei erhöhter Temperatur unter Anwesenheit von Kupfer oxydiert werden, so verwischen sich die beschriebenen Vorgänge rascher, so daß die einzelnen Oxydationsstufen viel schwerer zu erkennen und darum auch manchem Forscher entgangen sind.

Ich habe die gleichen Versuche noch mit dem schlecht raffinierten Naphtenbasisöl No. 8, dem schlecht raffinierten Naphtenbasisöl No. 9 und dem schlecht raffinierten Paraffinbasisöl No. 2 ausgeführt und die erhaltenen Resultate in den Tabellen 7 und 8 vollständig wiedergegeben. Man ersieht daraus ohne weiteres, daß die von mir gezogenen Schlußfolgerungen auch für das Verhalten dieser Öle zutreffend sind.

Besonders instruktiv ist die Zusammenstellung der in den Ölen ursprünglich vorhandenen und nach 70stündigem Blasen im Sauerstoffstrom bei 120° entstandenen Schlämme, die sich in Tabelle 9 befindet. In der gleichen Tabelle sind auch die entstandenen Schlammengen eingetragen, nachdem die Öle vorher mit Fullererde extrahiert worden waren. In Figur 8 sind die Zahlen für die gesamte Schlammmenge in der Weise wiedergegeben, daß auf der Abszisse die in den Ölen im Anlieferungszustande vorhandenen Mengen vorgebildeten Schlammes und in den Ordinaten die Gewichtsmenge des gesamten Schlammes nach 70stündiger Oxydation aufgetragen sind. Man sieht hieraus den Zusammenhang zwischen ursprünglichem Schlammgehalt und gebildetem Gesamtschlammgehalt sehr deutlich.

Tabelle 8. Oxydationserscheinungen an den mit Fullererde gereinigten Paraffinbasisölen No. 1 und No. 2 und Naphtenbasisölen No. 8 und No. 9 nach 70stündigem Blasen im Sauerstoffstrom bei verschiedenen Temperaturen.

a) Säurezahlen (SZ.) bezogen auf die anoxydierte Menge Öl.

Zustand der Öle nach der	Reinigung mit Fullererde						Oxydation bei 90°						Oxydation bei 120°						Oxydation bei 150°						In der graphischen Darstellung begrenzt durch		
	1a		2a		8a		9a		1a		2a		8a		9a		1a		2a		8a		9a				
	1a	2a	8a	9a	1a	2a	8a	9a	1a	2a	8a	9a	1a	2a	8a	9a	1a	2a	8a	9a	1a	2a	8a	9a			
Bezeichnung der Öle No.																											
Flüchtige Säuren, SZ.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,40	1,26	0,14	0,14	0,96	1,82	0,79	0,59	5,33	5,65	3,91	3,36											Kurve VI
Säure im filtrierten Öl, SZ.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04	0,06	0,04	0,22	0,31	0,12	0,14	2,49	2,19	1,38	2,02											—
Säure im ausgefallenen Schlamm, SZ.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,88	0,98	0,34	0,57											Kurven III und IV
Gesamte Säure im Öl, SZ.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04	0,06	0,04	0,22	0,31	0,12	0,14	3,37	3,17	1,72	2,59											—
Säure im gelösten Schlamm, SZ.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04	0,06	0,04	0,22	0,31	0,12	0,14	1,37	1,42	0,83	1,00											Kurve IV
Aus dem Öl durch Fullererde nicht extrahierbare Säuren	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,12	0,77	0,55	1,02											Kurve VII

b) Gewichtsprozentige Schlamm bezogen auf die anoxydierte Menge Öl.

Zustand der Öle nach der	Reinigung mit Fullererde						Oxydation bei 90°						Oxydation bei 120°						Oxydation bei 150°						In der graphischen Darstellung		
	1a		2a		8a		9a		1a		2a		8a		9a		1a		2a		8a		9a				
	1a	2a	8a	9a	1a	2a	8a	9a	1a	2a	8a	9a	1a	2a	8a	9a	1a	2a	8a	9a	1a	2a	8a	9a			
Bezeichnung der Öle No.																											
Ausgefallener Schlamm (%).	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,69	1,66	0,53	0,99											dunkel schraffiert
Gelöster Schlamm (%).	0,00	0,00	0,00	0,00	0,73	0,60	0,44	0,56	0,91	0,93	0,46	0,80	2,33	2,43	1,64	1,81											hell schraffiert
Gesamtgebildeter Schlamm (%).	0,00	0,00	0,00	0,00	0,73	0,60	0,44	0,56	0,91	0,93	0,46	0,80	4,02	4,09	2,17	2,80											dunkel und hell schraffiert.

Kurve A stellt die gebildete Gesamtschlammmenge nach 70stündiger Oxydation im Sauerstoffstrom bei 120° der vier angelieferten Öle No. 8, No. 9, No. 2 und No. 1 dar.

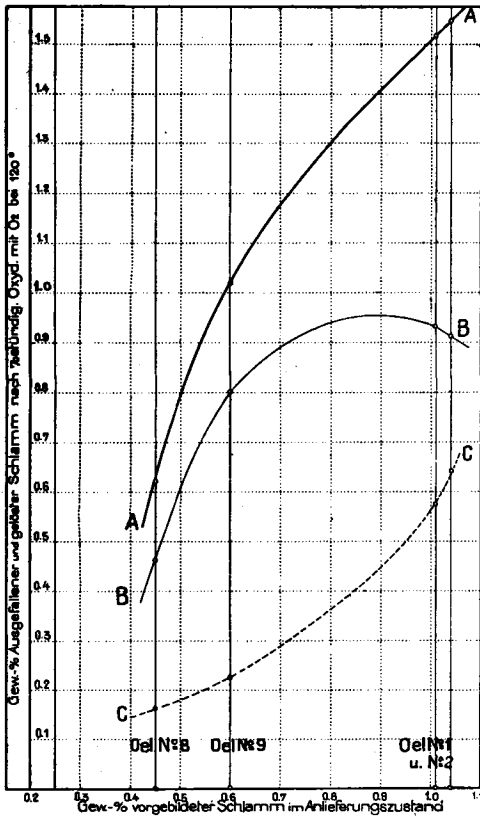
Kurve B stellt die gebildete Gesamtschlammmenge nach 70stündiger Oxydation im Sauerstoffstrom bei 120° der vier mit Fullererde gereinigten Öle No. 8a, No. 9a, No. 2a und No. 1a dar.

Kurve C stellt die Differenz der Werte aus Kurve A und Kurve B dar.

Es ist festzustellen, daß sich die Öle in den angeführten Reihenfolgen in bezug auf Raffinationsgrad verschlechtern. Dies ist aus der Menge des vorgebildeten Schlammes (Abszisse in Figur 8) und aus dem Schwefelgehalt (siehe Tabelle 9) zu schließen.

Je mehr vorgebildeten Schlamm die Öle im Anlieferungszustande enthalten, desto größer ist die nach der Oxydation gebildete Gesamtschlammmenge, die Kurve A steigt ziemlich gleichmäßig nach oben an.

Mit dem wachsenden Gehalt an vorgebildetem Schlamm wächst aber auch ihr Gehalt an Oxy-



Figur 8. Beziehungen zwischen der Menge des in den angelieferten Ölen No. 1, 2, 8, 9, vorhandenen vorgebildeten Schlammes und der Menge des nach einer 70stündigen Oxydation bei 120° im Sauerstoffstrom gebildeten ausgefallenen und gelösten Schlammes.

- Kurve A: Gebildete Gesamtschlammmenge in den angelieferten Ölen.
- „ B: Gebildete Gesamtschlammmenge in den mit Fullererde gereinigten Ölen.
- „ C: Differenz der Werte aus Kurve A und Kurve B.

Tabelle 9. Beziehungen zwischen der Menge des vorgebildeten Schlammes und der Menge des gebildeten ausgefallenen Schlammes und gelösten Schlammes nach 70stündiger Oxydation bei 120° im Sauerstoff.

(Die Kurve C in der dieser Tabelle entsprechenden Figur 8 verbindet die Punkte, die sich aus der Differenz der Werte von Kurve A und B ergeben.)

Schlammbildung in den angelieferten Ölen				
Öl No.	Schwefelgehalt	Menge des vorgebildeten Schlammes vor der Oxydation	Nach der 70stündigen Oxydation bei 120° im Sauerstoffstrom gebildete Menge Schlamm	
			Ausgefallener Schlamm	Gelöster Schlamm
8	0,13 %	0,45 %	0,00 %	0,62 % = 0,62 %
9	0,22 %	0,60 %	0,00 %	1,02 % = 1,02 %
2	0,24 %	1,01 %	0,10 %	1,40 % = 1,50 %
1	0,58 %	1,04 %	0,19 %	1,36 % = 1,55 %

Schlammbildung in den mit Fullererde gereinigten Ölen				
Öl No.	Schwefelgehalt	Menge des vorgebildeten Schlammes vor der Oxydation	Nach der 70stündigen Oxydation bei 120° im Sauerstoffstrom gebildete Menge Schlamm	
			Ausgefallener Schlamm	Gelöster Schlamm
8a	0,11 %	0,00 %	0,00 %	0,46 % = 0,46 %
9a	0,17 %	0,00 %	0,00 %	0,80 % = 0,80 %
2a	0,20 %	0,00 %	0,00 %	0,93 % = 0,93 %
1a	0,48 %	0,00 %	0,00 %	0,91 % = 0,91 %

dationsprodukten, die bereits auf hoher Oxydationsstufe angelangt sind und bei fortgesetzter Oxydation relativ rasch ausflocken. Öl No. 1 und No. 2 enthalten deshalb schon ausgefallenen Schlamm, was bei den Ölen No. 8 und No. 9 noch nicht der Fall ist (siehe Tabelle 9). Dazu gesellt sich der Umstand, daß die Öle No. 1 und No. 2 Paraffinbasis enthalten, welche, wie ich in Kapitel III zeigen werde, ausflockend auf schlammartige Produkte wirkt.

Die gereinigten Öle No. 8a, No. 9a, No. 2a und No. 1a wurden infolge Abwesenheit vorgebildeter Schlämme unter denselben Umständen weniger weit oxydiert.

Trotzdem die gereinigten Öle in derselben Reihenfolge ansteigende Schwefelgehalte aufweisen, die Reihenfolge im Raffinationsgrad also dieselbe bleibt, verschieben sich die Erscheinungen bei der Oxydation; Kurve B steigt nicht in der gleichen Weise wie Kurve A. Die Öle No. 1 und No. 2 scheinen durch die Reinigung mit Fullererde relativ besser geworden zu sein als die Öle No. 8 und No. 9. Bei Abwesenheit vorgebildeter Schlämme tritt durch Oxydation der Charakter der Ölbasis deutlicher zutage. Die Öle No. 8 und No. 9 resp. No. 8a und No. 9a sind, wie wir aus Tabelle 5 ersehen, Naphtenbasisöle; sie enthalten also außer den Verunreinigungen an schwefelhaltigen, bei der Oxydation schlammbildenden Körpern auch eine schlammbildende Basis, infolgedessen werden die Werte in den beiden Kurven A und B erhöht. Bei den Ölen

No. 1 und No. 2 resp. No. 1a und No. 2a ist dies nur in geringem Maße der Fall. Es darf nicht angenommen werden, daß ihre Basis von Naphtenen und Polynaphtenen ganz frei sei, doch zeigt Tabelle 5, daß diese Öle ausgesprochene Paraffinbasisöle sind. Der Gehalt des Öles No. 2 an cyklischen schlamm-bildenden Verbindungen ist dabei größer, als derjenige des Öles No. 1, was ebenfalls aus Tabelle 5 hervorgeht. Aus demselben Grunde ist auch die Gesamtschlammmenge dieses Öles in Figur 8 und Tabelle 9 die größte.

Daß die Mischung eines reinen Paraffinbasisöles mit einem Naphtenbasisöl mehr Schlamm, welcher auf die Oxydation der Naphtenkohlenwasserstoffe zurückzuführen ist, liefern kann als ein reines Naphtenbasisöl bei gleichem oder ähnlichem Raffinationsgrad, werde ich später zeigen.

Die Kurve C in Figur 8 zeigt die Differenz der Gesamtschlammengen der Öle vor und nach der Reinigung mit Fullererde nach der erwähnten Oxydation. Sie stellt also graphisch die Menge Schlamm dar, die ausschließlich auf das Vorhandensein der vorgebildeten Schlämme zurückzuführen ist. Die Kurve steigt mit wachsendem Gehalt der Öle an vorgebildetem Schlamm gleichmäßig an.

Da alle diese Erscheinungen besonders deutlich auftreten bei einer Oxydation nach 70 Stunden bei 120° unter gleichzeitigem Blasen mit Sauerstoff ohne Zusatz von Kupfer, so erkennt man daran, daß von ihnen die Höhe der Verteerungszahl, bei deren Bestimmung die Öle in gleicher Weise oxydiert werden, stark abhängig ist.

Ich zeigte, daß, je größer die Menge des vorgebildeten Schlammes ist, desto stärker der Angriff des Öles bei einer Oxydation auf die erwähnte Art erfolgt. Da nun die entstehenden Produkte alle saurer Natur sind und sich mit Natronlauge und

Kalilauge leicht verseifen lassen, so könnte daraus geschlossen werden, daß, je größer die Menge der vorgebildeten Schlämme, also je weiter ein Öl anoxydiert ist, desto größer auch die Verteerungszahl sein müßte. Dies ist aber nicht der Fall, was auf die bei stark anoxydierten Ölen mangelhafte Bestimmungsmethode der Verteerungszahl zurückzuführen ist. Die Bildung der dabei entstehenden Natron- oder Kalisalze von gewissen Oxydationsprodukten ist bereits in Abschnitt 2 dieses Kapitels besprochen worden. Figur 9 zeigt diese Natronsalze deutlich.

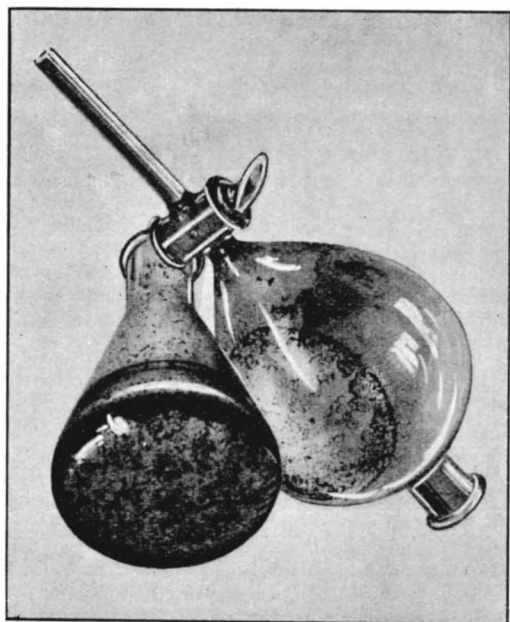
Ich bemerkte, daß fast alle Öle, die vor der Oxydation, also im Anlieferungszustand vorgebildeten Schlamm enthalten, diese unlöslichen Natronsalze liefern. Je größer die Menge des vorgebildeten Schlammes, desto größer ist die Menge der erwähnten Produkte, die sich an den Gefäßwandungen in Form eines Netzes abscheiden (siehe Figur 9) und zum Teil auch frei in der Verseifungslauge herumschwimmen.

Ich habe die Menge dieser Natronsalze bei Öl No. 1 bestimmt, indem ich nach der Bildaufnahme die dort abgebildeten Schlämme mit konzentrierter Salzsäure digerierte und die freigewordenen schwach sauren Produkte nach dem Verdünnen der salzsauren Lösung in Benzol aufgenommen habe. Nach dem Waschen der Benzollösung mit destilliertem Wasser und nachdem Abtreiben des Lösungsmittels betrug die Menge 0,41%, auf die mit Lauge verseifte Menge Öl berechnet. Die Verteerungszahl des Öls No. 1 würde also nicht 0,72% betragen, sondern auf 1,13% ansteigen. Wird diese Zahl in die Tabelle No. 10 eingetragen, so werden die Öle durch die Verteerungszahl sowohl in bezug auf Angreifbarkeit durch Sauerstoff, wie nach ihrem Raffinationsgrad in richtiger Reihenfolge charakterisiert. Allerdings würden die Verteerungszahlen der Öle No. 2, No. 9 und No. 8 bei Berücksichtigung der unlöslichen Seifen auch etwas ansteigen, jedoch in geringerem Maße als bei Öl No. 1, da ja auch die Menge des vorgebildeten Schlammes bei ersteren kleiner ist, so daß die Reihenfolge erhalten bleibt.

Wir sehen auf alle Fälle, daß gerade jene Verbindungen, die die Verteerungszahlen um bedeutende Beträge erhöhen, der Bestimmung entgehen und deshalb in diesem Falle ein falsches Bild geben von der Oxydierbarkeit eines Öles, besonders im Ver- gleiche zu anderen oxydierten Ölen, die infolge größerer Widerstandsfähigkeit gegen oxydative Einflüsse diese Ausscheidungsprodukte beim Verseifen mit Natronlauge nicht ergeben. Dem Umstande darf jedoch nicht viel Bedeutung beigemessen werden, da solche Ausscheidungen liefernde Öle als schlechte Öle bezeichnet werden müssen, weil sie dem Angriffe des Sauerstoffs zu wenig Widerstand leisten, um für Transformatorenfüllung heute noch in Betracht zu kommen.

Vergleicht man die Verteerungszahlen derselben Öle nach der Reinigung mit Fullererde (Tabelle 10) und nach der in gleicher Weise ausgeführten Oxydation, so sieht man, daß die Verteerungszahlen nicht mehr in gleicher Weise aufeinanderfolgen, wie bei den angelieferten Ölen. Auch daraus erkennt man, welch großen Einfluß die Anwesenheit dieser vorgebildeten Schlämme auf die Verteerungszahlen ausüben.

Überblickt man die Tabelle No. 10 und vergleicht alle eingetragenen Werte, so würde nach der



Figur 9. Durch alkoholische Natronlauge aus dem oxydierten Öl No. 1 ausgefällte Asphaltstoffe.

Tabelle 10. Verschiedene Oxydationserscheinungen an Paraffinbasisölen No. 1 und No. 2 und Naphtenbasisölen No. 8 und No. 9 vor und nach der Reinigung mit Fullererde.

Bezeichnung der Öle	Öle im Anlieferungszustande				Mit Fullererde gereinigte Öle			
	No. 1	No. 2	No. 9	No. 8	No. 1 a	No. 2 a	No. 9 a	No. 8 a
Schwefelgehalt	0,58%	0,24%	0,22%	0,13%	0,48%	0,20%	0,17%	0,11%
„Vorgebildeter“ Schlamm	1,04%	1,01%	0,60%	0,45%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Verteerungszahl	(1,13%) 0,72%	0,92%	0,48%	0,25%	0,33%	0,55%	0,23%	0,19%
Gesamtschlamm nach der Verteerungszahl-Oxydation	1,55%	1,50%	1,02%	0,64%	0,91%	0,93%	0,80%	0,46%
Säurezahl des filtrierte Öles nach der Verteerungszahl-Oxydation	0,60	0,74	0,22	0,17	0,22	0,31	0,14	0,12
Gelöster Schlamm nach der Verteerungszahl-Oxydation	1,36%	1,40%	1,02%	0,64%	0,91%	0,93%	0,80%	0,46%
Säure im extrahierten Öl nach der Verteerungszahl-Oxydation	0,27	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sludge-Test	2,30%	1,66%	1,53%	2,09%	1,79%	1,58%	1,28%	1,49%
Gesamtschlamm nach der Sludge-Test-Oxydation	4,87%	4,15%	3,60%	3,95%	4,20%	3,72%	3,11%	3,37%
Benzinunlöslicher Schlamm nach der Sludge-Test-Oxydation	0,13%	0,29%	0,31%	0,40%	0,11%	0,36%	0,46%	0,40%

Reinigung der Öle mit Fullererde das Öl No. 2 a als das schlechteste Öl zu bezeichnen sein. Die Verteerungszahl und die Gesamtschlammmenge bei dieser Oxydationsbestimmung sind die höchsten. Vor der Reinigung ist dies nicht der Fall, da das Öl No. 1 die größte Gesamtschlammmenge aufweist, trotzdem die Verteerungszahl infolge des dabei auftretenden Fehlers geringer ist als bei Öl No. 2. Die Anwesenheit der vorgebildeten Schlämme verschiebt die Oxydationserscheinungen also zugunsten des Öles No. 2. Trotz des geringen Schwefelgehaltes, trotz besserer Raffination muß das Öl No. 2 als das schlechtere, mehr schlammbildende Öl bezeichnet werden, was der Zusammensetzung der Basis des Öles zuzuschreiben ist.

Wie bereits erwähnt, werde ich auf diesen Punkt zurückkommen.

Der Gehalt der Öle No. 1 und No. 2 an, durch Fullererde nicht extrahierbarer Säure nach der Verteerungszahl-Oxydation, ist der Anwesenheit der vorgebildeten Schlämme zuzuschreiben. Entfernt man die letzteren aus den Ölen vor der Oxydation, so entstehen diese unextrahierbaren Säuren nicht. Bei den ebenfalls vorgebildeten Schlamm enthaltenden Ölen No. 8 und No. 9 entstehen sie gleichfalls nicht. Sie treten jedoch bei lange andauernder Oxydation auf und zwar deshalb, weil der vorgebildete Schlamm in diesen Ölen in geringerer Menge vorhanden ist und auf weniger hoher Oxydationsstufe steht.

Wenn man die Sludge-Test-Bestimmungen der vier angelieferten und mit Fullererde gereinigten Öle untereinander vergleicht, so zeigen sich wieder andere Erscheinungen infolge der beschleunigten Oxydation durch die hohe Temperatur (150°) und durch Anwesenheit von Kupfer. Die Zahlen zeigen nicht so große Differenzen, wie bei der Bestimmung der Verteerungszahl bei 120° C ohne Kupfer. Es bestätigt sich das im Abschnitt 2 Erwähnte: Der Sludge-Test gibt kein Bild von der Geschwindigkeit, mit der sich ein Öl bei oxydativen Einflüssen verändert. Die vier untersuchten Öle z. B. würden alle in die Klasse der stark verschlammenden Transformatoröle eingereiht. Feinere Unterschiede kommen gar nicht zum Ausdruck.

b) Oxydationsverlauf bei konstant gehaltener Temperatur

Die Figuren 10 und 11 sowie Tabellen 11 und 12 zeigen uns den Verlauf des Oxydationsvorganges im angelieferten Öl No. 1 und demselben mit Fullererde gereinigten Öl No. 1 a nach dem Blasen im Sauerstoffstrom zwischen 0 und 288 Stunden resp. 12 Tagen. Die Proben wurden nach 70 Stunden, 144 Stunden und 288 Stunden aus dem Thermostaten genommen und nach der üblichen Methode untersucht.

Dieselben Versuche wurden auch mit den Ölen No. 2, No. 2a; No. 8, No. 8a; No. 9 und No. 9a ausgeführt. Tabellen 11 und 12 geben auch über diese Versuche Aufschluß.

Tabelle 11. Oxydationsercheinungen an Paraffinbasisölen No. 1 und No. 2 und Naphtenbasisölen No. 8 und No. 9 im Anlieferungszustand, nach 70stündigem, 144stündigem und 288stündigem Blasen im Sauerstoffstrom bei 120°.

a) Säurezahlen (SZ.) bezogen auf die anoxydierte Menge Öl.

Zustand der Öle nach der	Anlieferung			Oxydation nach 70 Stunden			Oxydation nach 144 Stunden			Oxydation nach 288 Stunden			In der graphischen Darstellung begrenzt durch			
	Anlieferung			Oxydation nach 70 Stunden			Oxydation nach 144 Stunden			Oxydation nach 288 Stunden						
	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9		No. 1	No. 2	No. 8
Bezeichnung der Öle	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9
Flüchtige Säuren, SZ.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Säure im filtrierten Öl, SZ.	0,06	0,27	0,03	0,06	0,60	0,74	0,17	0,22	0,92	0,99	0,33	0,45	1,29	1,38	0,54	0,89
Säure im ausgefallenen Schlamm, SZ.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,07	0,00	0,00	0,33	0,16	0,00	0,04	0,67	0,39	0,08	0,19
Gesamte Säure im Öl, SZ.	0,06	0,27	0,03	0,06	0,70	0,81	0,17	0,22	1,25	1,15	0,33	0,49	1,96	1,77	0,62	1,08
Säure im gelösten Schlamm, SZ.	0,06	0,27	0,03	0,06	0,33	0,53	0,17	0,22	0,59	0,77	0,33	0,45	0,95	1,20	0,54	0,60
Aus dem Öl durch Fullererde nicht extrahierbare Säure, SZ.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27	0,21	0,00	0,00	0,32	0,21	0,00	0,00	0,35	0,18	0,00	0,29

b) Gewichtsprozentige Schlamm bezogen auf die anoxydierte Menge Öl.

Zustand der Öle nach der	Anlieferung			Oxydation nach 70 Stunden			Oxydation nach 144 Stunden			Oxydation nach 288 Stunden			In der graphischen Darstellung			
	Anlieferung			Oxydation nach 70 Stunden			Oxydation nach 144 Stunden			Oxydation nach 288 Stunden						
	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9		No. 1	No. 2	No. 8
Bezeichnung der Öle	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9
Ausgefallener Schlamm (%).	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,10	0,00	0,00	0,62	0,35	0,00	0,06	1,93	0,91	0,11	0,29
Gelöster Schlamm (%).	1,04	1,01	0,45	0,60	1,36	1,40	0,62	1,02	1,88	1,39	0,92	1,21	2,15	2,06	1,19	1,46
Gesamtgebildeter Schlamm (%).	1,04	1,01	0,45	0,60	1,55	1,50	0,62	1,02	2,50	1,74	0,92	1,27	3,08	2,98	1,30	1,75

dunkel schraffiert
hell schraffiert
dunkel und hell schraffiert

Tabelle 12. Oxidationserscheinungen an den mit Fullererde gereinigten Ölen No. 1 und No. 2 (Paraffinbasisöle) und Naphtenbasisölen No. 8 und No. 9 nach 70stündigem, 144stündigem und 288stündigem Blasen im Sauerstoffstrom bei 120°. a) Säurezahlen (SZ.) bezogen auf die anoxydierte Menge Öl.

Zustand der Öle nach der	Reinigung mit Fullererde			Oxydation nach 70 Stunden			Oxydation nach 144 Stunden			Oxydation nach 288 Stunden			In der graphischen Darstellung begrenzt durch				
	1a	2a	8a	1a	2a	8a	1a	2a	8a	1a	2a	8a		9a			
Bezeichnung der Öle No.	1a	2a	8a	9a	1a	2a	8a	9a	1a	2a	8a	9a	1a	2a	8a	9a	
Flüchtige Säuren, SZ.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Säure im filtrierten Öl, SZ.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,31	0,12	0,14	0,46	0,48	0,22	0,25	0,84	0,91	0,47	0,92	—
Säure im ausgefallenen Schlamm, SZ.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,04	0,00	0,00	0,15	0,20	0,06	0,08	Kurven III und IV
Gesamte Säure im Öl, SZ.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,31	0,12	0,14	0,52	0,52	0,22	0,25	0,99	1,11	0,53	0,60	—
Säure im gelösten Schlamm, SZ.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,31	0,12	0,14	0,46	0,39	0,22	0,25	0,60	0,76	0,47	0,52	Kurve IV
Aus dem Öl durch Fullererde nicht extrahierbare Säure, SZ.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,24	0,15	0,00	0,00	Kurve VII

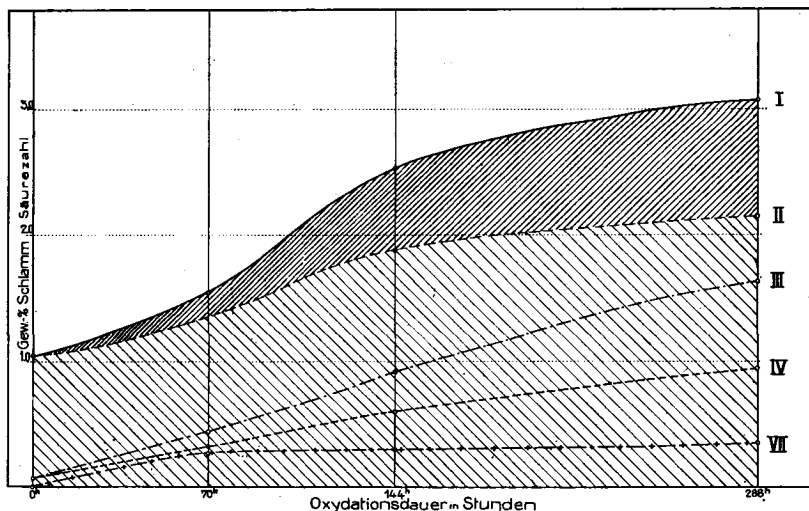
b) Gewichtsprözente Schlamm bezogen auf die anoxydierte Menge Öl.

Zustand der Öle nach der	Reinigung mit Fullererde			Oxydation nach 70 Stunden			Oxydation nach 144 Stunden			Oxydation nach 288 Stunden			In der graphischen Darstellung				
	1a	2a	8a	9a	1a	2a	8a	9a	1a	2a	8a	9a					
Bezeichnung der Öle No.	1a	2a	8a	9a	1a	2a	8a	9a	1a	2a	8a	9a	1a	2a	8a	9a	
Ausgefallener Schlamm (% _o)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,05	0,00	0,00	0,62	0,32	0,07	0,14	dunkel schraffiert
Gelbster Schlamm (% _o)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,91	0,93	0,46	0,80	1,18	1,19	0,72	1,05	1,69	1,76	1,23	1,31	hell schraffiert
Gesamtgebilder Schlamm (% _o)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,91	0,93	0,46	0,80	1,29	1,24	0,72	1,05	2,31	2,08	1,30	1,45	dunkel und hell schraffiert

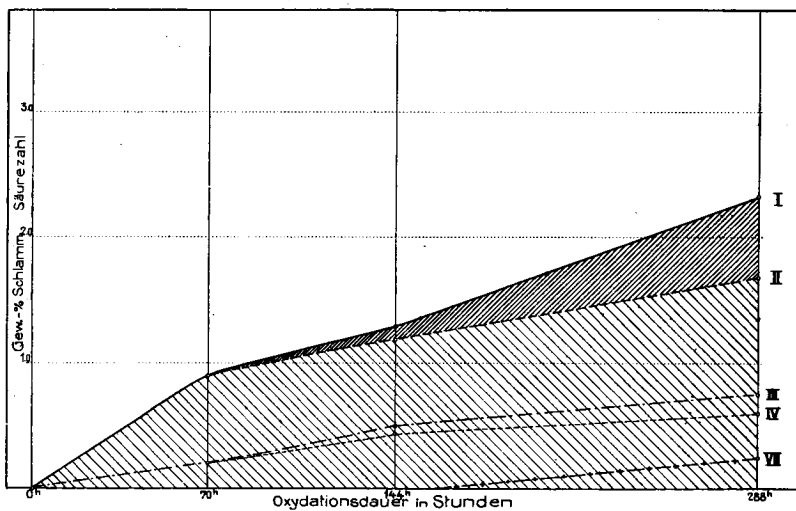
Die Figuren 10 und 11 zeigen, daß die Anwesenheit des vorgebildeten Schlammes auch hier eine große Rolle spielt. Die zeitliche Verschiebung der Schlammausscheidung, bedingt durch die Anwesenheit oder Abwesenheit dieser vorgebildeten Schlämme, tritt deutlich auf. Das Bild des Oxydationsverlaufes in gereinigtem und ungereinigtem Öle zeigt sich ganz ähnlich und nur um zirka 150 Stunden verschoben auf die Art, daß das durch Fullererde gereinigte Öl ungefähr 150 Stunden später dieselben Mengen ausgefallenen Schlamm, im Öle gelösten Schlamm usw. und auch in demselben Verhältnisse zeigte, wie das angelieferte Öl. Dieselbe

Erscheinung tritt bei den Säuren auf, die durch Fullererde nicht aufgenommen werden können. Auch ihre Bildung tritt erst ca. 150 Stunden später wieder auf, wenn neuer vorgebildeter Schlamm auf derselben Oxydationsstufe angelangt ist, wie er es beim ungereinigten Öle war.

Vergleicht man das Verhältnis von ausgefallenem Schlamm zu gelöstem Schlamm des ungereinigten Öles nach der 12tägigen Oxydation bei 120°, mit dem Verhältnis derselben nach einer 70stündigen Oxydation bei 150° (siehe Figur 6, Seite 30), so zeigt sich, daß bei letzterer der Gehalt des oxydierten Öles an ausgefallenem Schlamm größer ist als nach



Figur 10. Oxydationserscheinungen an Paraffinbasisöl No. 1 im Anlieferungszustand nach 70-, 144- und 288stündigem Blasen im Sauerstoffstrom bei 120°.



Figur 11. Oxydationserscheinungen an Paraffinbasisöl Nr. 1 nach der Reinigung mit Fullererde (Öl No. 1a) nach 70-, 144- und 288stündigem Blasen im Sauerstoffstrom bei 120°.

- Kurven I = Gesamter Schlamm } Differenz: Ausgefallener Schlamm, dunkel schraffiert.
 " II = Gelöster Schlamm, hell schraffiert }
 " III = Säure im Gesamtschlamm . } Differenz: Säure im ausgefallenen Schlamm.
 " IV = Säure im gelösten Schlamm }
 " VII = Säure im extrahierten Öl (durch Fullererde nicht extrahierbare Säure).

der 12tägigen Oxydation bei 120°. Die Geschwindigkeit des Angriffs des Öles durch den Sauerstoff bei 150° ist eine sehr viel größere und die Bildung ausgefallener Produkte erfolgte rascher. Bemerkenswert ist auch, daß die Menge des gelösten Schlammes nach diesen beiden Oxydationen ungefähr dieselbe ist, was auf den gleichen eben genannten Grund zurückzuführen ist.

c) Beziehungen zwischen Raffinationsgrad und Oxydierbarkeit.

Die eben beschriebenen Erscheinungen über die Schlammbildung resp. Oxydierbarkeit der Öle beweisen deutlich, daß ihr Verhalten, außer von der Zusammensetzung der Basis des Öles, was im theoretischen Teil gezeigt wurde, auch sehr vom Raffinationsgrade der Öle abhängig ist.

Je weitgehender ein Öl raffiniert ist, desto geringer ist sein Gehalt an Erdölharzen und an Schwefelverbindungen.

Die Analyse des vorgebildeten Schlammes aus Öl No. 1 (siehe Tabelle 22, Schlamm 4) zeigt uns z. B., daß dieser zum größten Teil wohl nichts anderes ist, als ein Gemisch solcher oxydierter Schwefelverbindungen. Gleich verhält es sich mit den vorgebildeten Schlammern der anderen Öle.

Wie wir sahen, waren die Schwefelverbindungen im angelieferten Öl schon bis zu einem gewissen Grade oxydiert und zwar deshalb, weil sie durch Sauerstoff leicht angegriffen werden. Sind solche bereits anoxydierten Schwefelverbindungen in einem Öl vorhanden, so werden diese vor allem weiter oxydiert und in Schlamm übergeführt. Werden sie vor der Oxydation durch Fullererde aus dem Öl entfernt, so zeigt es sich, daß das Öl nachher wesentlich widerstandsfähiger ist gegen den Angriff durch Sauerstoff. Mit der Zeit bilden sich jedoch von neuem Schlamm, und dies besonders bei höherer Temperatur, da dann die Oxydation heftiger eintritt. Die von neuem einsetzende Schlammbildung ist teilweise dem weiteren Vorhandensein geschwefelter Körper zuzuschreiben, teilweise wird aber auch die Basis des Öles dabei anoxydiert. Daß die schwefelhaltigen Verbindungen vor allem durch Sauerstoff angegriffen werden, wird außer durch die erwähnten Beobachtungen auch durch die Tatsache gestützt, daß alle hochraffinierten Öle, die wenig oder keinen Schlamm bilden, bei der Oxydation ganz geringe Schwefelgehalte aufweisen. Diese schwanken von 0,08—0,02%. Die Vorschrift der Engländer, welche als erstklassiges Öl ein vollständig schlammfrei bleibendes Öl verlangt, deutet ebenfalls darauf hin, denn sie lautet so, daß ein Öl auch keine nachweisbaren Mengen Schwefel enthalten darf.

Damit ist jedoch nicht gesagt, daß alle Öle mit ganz geringem Schwefelgehalt bei der Oxydation nur wenig oder keinen Schlamm bilden. Wie schon im theoretischen Teil Tabelle 1 zeigt, neigen auch schwefelfreie Naphtenbasisöle besonders stark zur Verschlämmung.

Im folgenden sind die Oxydationserscheinungen an verschiedenen Raffinationsstufen, die durch den Gehalt an Schwefel charakterisiert sind, besprochen. Ich schicke voraus, daß die Öle, die eine bestimmte Farbe besitzen, durch Raffination, also unter anderem durch Entziehung der schwefelhaltigen Erdölharze, stufenweise ihre Farbe verlieren. Daraus kann geschlossen werden, daß die schwefelhaltigen Körper zum Teil die Träger der Farbe des Öles sind. Es

gibt jedoch auch Öle, die bedeutende Mengen Schwefelverbindungen enthalten, aber trotzdem in der Durchsicht fast farblos erscheinen. War dies bei von mir untersuchten Ölen der Fall, so fluoreszierten sie aber sehr stark. Bei weiterer Entschwefelung, wenn dies noch möglich war, verschwand die Fluoreszenz fast vollständig. Die englischen Öle, die dem Sludge-Test genügen, zeigen ebenfalls nur einen äußerst schwachen, bläulichen Schimmer. Hochraffinierte schwefelfreie Naphtenbasisöle zeigten immer eher eine schwach grünliche Fluoreszenz. Farbe und Fluoreszenz können also unter Umständen dazu dienen, den ungefähren Raffinationsgrad festzustellen. Es ist jedoch angezeigt, diesen durch die Menge des anwesenden Schwefels zu charakterisieren, was auch hier ausgeführt wurde.

Die Ausführung der Schwefelbestimmungen geschah folgendermaßen: 10 g des Öles wurden in Mengen von ca. 1 g in der platinieren Bombe verbrannt und in den vereinigten Verbrennungsprodukten der Schwefel gravimetrisch als Bariumsulfat bestimmt.

In einer weiteren Beziehung verändern sich die Öle bei der Raffination. Die Schwefelverbindungen und Erdölharze in Transformatorölen sind zum größten Teil spezifisch schwere Körper. Ihr spezifisches Gewicht liegt etwas über 1. Sie sind von höherem Molekulargewicht als das mittlere Molekulargewicht von Transformatorölen. Sie sind hochsiedende Substanzen, die bei einer sorgfältigen Destillation im Rückstande bleiben. Ihre Entfernung aus dem Öl, sei es durch Raffination oder durch Destillation, bewirkt ein Leichterwerden des Öles, auch sinkt die Viskosität um einen bedeutenden Betrag. Leider konnte ich die Wirkung der Raffination in dieser Richtung nicht eingehender verfolgen.

Um den Einfluß der Schwefelverbindungen auf die Schlammbildung verschiedener Raffinate deutlich zeigen zu können, muß ihre Oxydation so ausgeführt werden, daß die Umwandlung schlammbildender Körper in Schlamm möglichst stark in Erscheinung tritt, wodurch dann auch die Unterschiede viel deutlicher werden. Deshalb wurde bei dieser Versuchsreihe, außer auf Verteerungszahl-Oxydation (120°, 70^h, Sauerstoffstrom) vor allem Gewicht gelegt auf die Sludge-Test-Oxydation (150°, 45^h, Kupferzusatz, Luftstrom), die sehr vorteilhaft ist, um die Verschlämmungsmöglichkeiten eines bestimmten, aber verschieden raffinierten Öles festzustellen.

Es wurden jeweils von einem Öl drei Raffinationsstufen zur Oxydation gebracht:

1. Angeliefertes Öl Bezeichnung No. 1
2. Mit Fullererde gereinigtes Öl " " 1a
3. Mit Oleum (20%ig) raffiniertes Öl " " 1b

In Figur 12 und Tabelle 13 sind die Oxydationserscheinungen der drei Raffinationsstufen, die das Öl No. 1 lieferte, dargestellt.

Die Kurven bedeuten:

- Kurve A: den Gehalt der Raffinate an Schwefel,
- " B: die Sludge-Zahl der Raffinate,
- " C: der Gesamtschlamm der Raffinate nach einer Verteerungszahl-Oxydation,
- " D: die Verteerungszahl der Raffinate,
- " E: Säurezahl der Raffinate nach der Verteerungszahl-Oxydation.

Tabelle 13. Oxydationserscheinungen an Öl No. 1 in verschiedenen Raffinationsstufen.

Raffinationsstufen	No. 1	No. 1a	No. 1b	Kurve
	Anlieferungs-zustand	Gereinigt mit Fullererde	Raffiniert mit Oleum	
Schwefelgehalt . .	0,58%	0,48%	0,24%	A
Sludge-Test . . .	2,30%	1,79%	0,79%	B
Gesamtschlamm nach der Verteerungszahl-Oxydation . .	1,55%	0,91%	0,69%	C
Verteerungszahl . .	1,15%	0,34%	0,50%	D
Säurezahl nach der Verteerungszahl-Oxydation	0,70	0,22	0,34	E
Jodzahl	8,38	8,18	7,41	

Das Aussehen des Öles No. 1 ist aus Tabelle 5 ersichtlich. Öl No. 1a zeigt in seinem Aussehen einen kaum wahrnehmbaren Unterschied von Öl No. 1, und Öl Nr. 1b war fast farblos, besaß jedoch eine starke blaue Fluoreszenz.

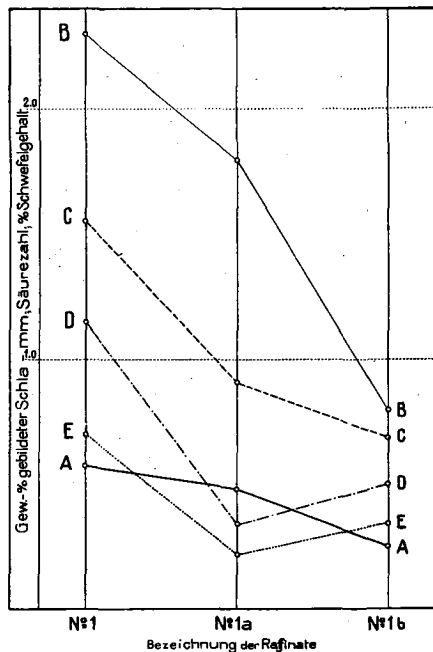
Mit fortschreitender Raffination sinkt der Gehalt der Öle an Schwefel (siehe Kurve A). In gleichem Maße wie die Abnahme des Schwefelgehaltes erfolgt, bildete das Öl auch weniger Schlamm, was wir aus der Kurve B sehen, welche die Sludge-Zahlen der drei Raffinationsstufen darstellt. Würde man den Schwefelgehalt auf der Ordinate und die entsprechenden Sludge-Zahlen auf der Abszisse auftragen, oder umgekehrt, so würde die Verbindungslinie der drei entstehenden Punkte eine Gerade bilden. Die Verschlämzung des Öles kann also vom Gehalt an Schwefel, d. h. vom Gehalt an geschwefelten, bei der Oxydation schlammbildenden Verbindungen in Abhängigkeit gebracht werden. Die Kurven A und B zeigen, daß durch die Reinigung des Öles mit Fullererde der Schwefelgehalt des Öles, also auch die Sludge-Zahl, in geringerem Maße abnimmt als nach der Raffination mit Oleum. Oleum ist demzufolge das kräftiger wirkende Raffinationsmittel. Ungefähr dasselbe Bild zeigt die Kurve C. Zwischen No. 1 und No. 1a verläuft sie jedoch steiler als zwischen No. 1a und No. 1b, und dies deshalb, weil bei einer Verteerungszahl-Oxydation vor allem eben die vorgebildeten Schlämme weiter oxydiert werden und sich in Schlamm verwandeln. Ich habe gezeigt, daß nach der Reinigung mit Fullererde das Öl dem Angriff des Sauerstoffs lange Zeit größeren Widerstand entgegengesetzt, daß die trotzdem sofort wieder einsetzende Oxydation und Schlammbildung zeitlich stark verschoben wird. Dies bringt die Kurve C deutlich zum Ausdruck. Durch die erhöhte Temperatur von 150° und durch die Anwesenheit von katalytisch wirkendem Kupfer wird dieser Widerstand geschwächt und die Schlammbildung verläuft parallel mit der Abnahme des Schwefelgehaltes.

Trotzdem der Gehalt an Schlamm, sowohl nach schwächer als nach kräftiger Oxydation, stetig abnimmt, fällt die Verteerungszahl nur von No. 1 zu No. 1a, um dann zwischen No. 1a und No. 1b

wieder anzusteigen (siehe Kurve D). Dasselbe ist der Fall mit der Säurezahl des Öles nach einer Verteerungszahl-Oxydation (siehe Kurve E).

Auf Grund der Beobachtungen von Brauen⁵² hat Gurwitsch in der neuen Auflage seines Werkes „Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung“⁵³ theoretisch die Möglichkeit ausgesprochen, daß Harze und dergleichen Stoffe, die sich leicht zu hochmolekularen festen Körpern oxydieren, eben dadurch die anderen Kohlenwasserstoffe vor der Oxydation schützen. Auch nach Versuchen von Schwarz und Marcusson⁵⁴ schließt Gurwitsch, daß unter gewissen Bedingungen eine vollständige Reinigung die Qualität des Öles verschlechtern kann, indem das Öl dadurch leichter oxydierbar wird. Gurwitsch bezeichnet diese Erscheinung als eine „paradoxe Tatsache“.

Brauen hatte gezeigt, daß in gewöhnlicher Weise gereinigte Öle, d. h. solche, welche noch einige Prozente Harz und dergleichen Körper enthielten, bei der Arbeit im Transformator einen Schlamm absetzten, der hauptsächlich aus Bleiseifen sowie aus unverseifbaren teerähnlichen Verbindungen bestand. Diejenigen Öle aber, die bis zur vollkommenen oder fast vollkommenen Farblosigkeit gereinigt worden waren, bildeten keinen solchen Schlamm. Statt dessen erschienen in solchen Ölen



Figur 12. Oxydationserscheinungen an Öl No. 1 in verschiedenen Raffinationsstufen.

- Kurve A: Gehalt der Raffinate an Schwefel,
- „ B: Sludge-Zahl der Raffinate,
- „ C: Gesamtschlamm der Raffinate nach einer Verteerungszahl-Oxydation,
- „ D: Verteerungszahl der Raffinate,
- „ E: Säurezahl der Raffinate nach der Verteerungszahl-Oxydation.

⁵² Elektrotechnische Zeitschrift 1914, Seite 145.

⁵³ Springer, Berlin 1924.

⁵⁴ Z. ang. Ch. 1913, Seite 385.

Tabelle 14. Säurebildung in den hochraffinierten Ölen No. 3 und No. 10 und deren Gemisch 1:1 nach 70stündiger Oxydation im Sauerstoffstrom bei 90, 120 und 150°.

Bezeichnung der Öle	Säure im Öl (Säurezahl)				Flüchtige Säure (Säurezahl)			
	Oxydationstemperaturen			Kurve	Oxydationstemperaturen			Kurve
	90°	120°	150°		90°	120°	150°	
No. 3	0,00	16,93	20,68	A	0,22	10,67	26,42	A'
No. 10	0,00	0,06	1,31	B	0,00	1,26	4,91	B'
Gemisch von No. 3 und No. 10, 1:1	Spur	2,06	3,38	C	Spur	2,57	11,77	C'

als Oxydationsprodukte wasserlösliche Säuren, die einen scharfen Geruch haben und Peroxydreaktionen geben.

Schwarz und Marcusson wieder erhielten aus einem vollständig entfärbten Turbinenöl bei 120° 1,05%, bei 150° 2,1% „Teersäuren“, während ein anderes, wie gewöhnlich gereinigtes Öl unter gleichen Bedingungen nicht mehr als 0,84% bildete.

Andererseits erhielt Kießling bei der Oxydation eines amerikanischen Spindelöledestillates 0,690% Teersäuren und nach dessen Reinigung mit Schwefelsäure 0,144%.

Ganz ähnliche Beobachtungen habe auch ich gemacht.

Entfernt man durch Refination des Öles No. 1 mit Oleum schlammbildende harzartige und schwefelhaltige Körper, welche die Oxydation, wie Gurwitsch sagt, auf sich lenken würden, so wird die Basis des Öles an ihrer Stelle stärker angegriffen. Da aber bei dem hier behandelten Öle die Basis aus Paraffinkohlenwasserstoffen besteht und somit keine schlammartigen Oxydationsprodukte bildet, sondern Säuren aus der Fettsäurereihe, so sinkt wohl die Schlammmenge des Öles bei der Oxydation, während die Säurezahl des Öles und die Verteerungszahl steigen, da durch sie auch die nicht schlammartigen sauren Produkte bestimmt werden. Verteerungszahl und Sludgezahl gehen also in diesem Falle nicht parallel.

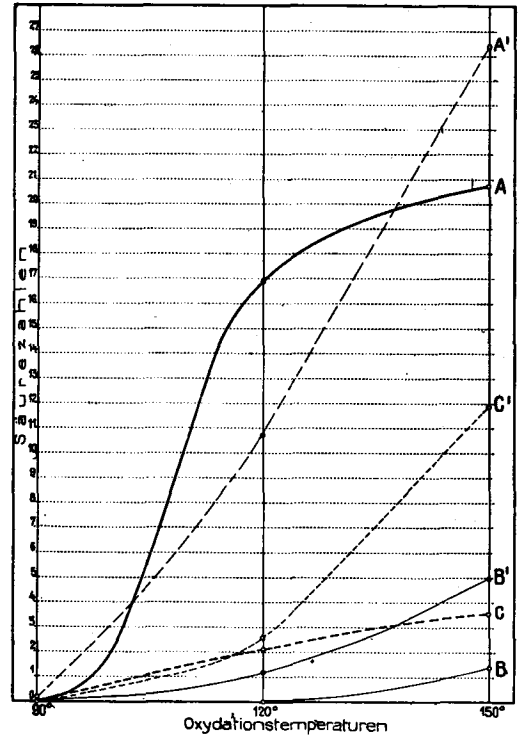
Würde die Refination des Öles No. 1 soweit getrieben, daß alle schlammbildenden Produkte aus dem Öle entfernt würden, also auch der Schwefel vollständig verschwinden würde, so würde damit auch die Schlammbildung bei der Oxydation ganz aufhören. Man würde ein reines Paraffinbasisöl erhalten. Wie ich auf Seite 21 erläutert habe, scheint dies sogar aus russischen Naphtenölen in der Technik gemacht zu werden.

Wegen der Abwesenheit schlammbildender Körper in reinen Paraffinölen steigt also die Verteerungs- und Säurezahl bei der Oxydation der Öle stark.

Leider konnte das Öl No. 1 nicht bis zur vollständigen Entfernung des Schwefels raffiniert werden, denn, wie auch Spanier⁵⁵ deutlich erwähnte, ist dies bei vielen Ölen überhaupt kaum möglich.

Daraus, daß die Anwesenheit der bei der Oxydation schlammbildenden Körper schützend wirken kann auf andere Kohlenwasserstoffe, die beim Aufheben der Schutzwirkung, d. h. Entfernen der Schlammbildner, stark sauer werden, folgert sich, daß, wenn wir zu einem hochraffinierten Paraffinbasisöl (Paraffinum liquidum) ein anderes Öl, welches

schwefelhaltige Körper und sonst schlammbildende harzartige Verbindungen enthält, zumischen, das Paraffinbasisöl nicht mehr so sauer werden kann wie in reinem Zustande. Verdünnt man umgekehrt ein schwefel- und harzhaltiges Naphtenbasisöl mit einem Paraffinbasisöl, so kommt dies für ersteres einem Entzug harzartiger und schwefelhaltiger Verbindungen gleich. Die Mischung wird bei der Oxydation mehr Schlamm bilden als die einzelnen Komponenten, weil die gleichfalls schlammbildende Basis selbst stärker an der Oxydation beteiligt ist.



Figur 13. Säurebildung in den hochraffinierten Ölen No. 3 und No. 10 und in deren Gemisch im Verhältnis 1:1 nach 70stündiger Oxydation im Sauerstoffstrom bei verschiedenen Temperaturen.

Kurve A: Säure im Öl } Entstanden bei der Oxydation von
 " A': Flüchtige Säure } Öl No. 3.
 " B: Säure im Öl } Entstanden bei der Oxydation von
 " B': Flüchtige Säure } Öl No. 10.
 " C: Säure im Öl } Entstanden bei der Oxydation der
 " C': Flüchtige Säure } Mischung beider Öle.

⁵⁵ Siehe Anmerkung 28.

Dies trifft tatsächlich zu, was wir an Figur 4, Figur 5 und Figur 13 sowie aus Tabelle 14 ersehen können.

Ich habe nämlich das bereits beschriebene Öl No. 3 als äußerst reines, nicht schlammbildendes, bei der Oxydation stark sauer werdendes Paraffinbasisöl (Paraffinum liquidum) vom Schwefelgehalt 0,03% gemischt mit dem ebenfalls beschriebenen Öl No. 10. Letzteres ist, wie ich zeigte, ein hochraffiniertes Naphtenbasisöl. Sein Schwefelgehalt beträgt 0,08%.

In der Raffinerie wurde seine Reinigung so durchgeführt, daß seine Widerstandskraft gegen oxydative Einflüsse die größte war, und zwar wurde sehr wahrscheinlich darauf hingezielt, ein bei der Verteerungszahl-Oxydation oder Dauererhitzung möglichst widerstandsfähiges Öl zu erhalten. Ob dies rein auf Grund der Erfahrung geschah oder in Kenntnis aller Veränderungen, die sich an Ölen durch die Refination zeigen können, besonders was ihre Oxydierbarkeit anbelangt, entzieht sich meinem Wissen.

Die zur Oxydation gebrachte Mischung bestand aus gleichen Teilen der beiden Öle. Der Schwefelgehalt betrug demzufolge 0,055%.

Figur 13 und Tabelle 14 zeigen den großen Unterschied in der Säurebildung der beiden Komponenten und der Mischung derselben nach einer 70stündigen Oxydation im Sauerstoffstrom bei verschiedenen Temperaturen.

Die Kurven bedeuten:

- | | |
|-----------------------|---------------------------|
| Kurve A: Säure im Öl | } entstanden bei der Oxy- |
| „ A': Flüchtige Säure | |
| „ B: Säure im Öl | } entstanden bei der Oxy- |
| „ B': Flüchtige Säure | |
| „ C: Säure im Öl | } entstanden bei der Oxy- |
| „ C': Flüchtige Säure | |

Der Maßstab mußte bei dieser Darstellung fünfmal kleiner gewählt werden als in den anderen Figuren, damit es möglich war, die Kurven A und A' in ihrem ganzen Verlauf zeigen zu können. Zwecks deutlicherer Darstellung der Schlammbildung des Gemisches nach der Oxydation wurde diese hier nicht eingezeichnet, sie ist jedoch in Figur 14 zu sehen.

Es zeigt sich in Figur 13, wie stark die Säurebildung des Öles No. 3 durch die Zugabe von Harzen und Schwefelverbindungen reduziert wird (siehe Kurve C und C'). Dabei ist die Wirkung so groß, daß die Säurezahlen der Mischung nach der Oxydation im Verhältnis zu den Säurezahlen der Komponenten lange nicht an das Mischungsverhältnis der beiden Öle heranreichen.

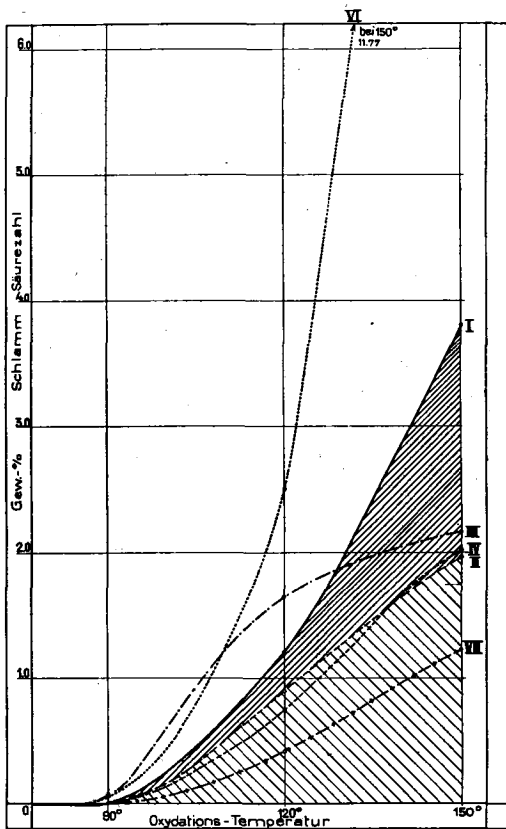
Es erklärt sich daraus, daß Paraffinbasisöle, wenn sie harzartige schlammbildende Verbindungen enthalten, relativ sehr wenig sauer werden. Ich wiederhole außerdem an dieser Stelle auf Seite 25 bereits Erwähntes, nämlich daß die gleichen Verbindungen ein Erniedrigen des Stockpunktes bewirken können, da sie die Auskristallisation des festen Paraffins verhindern können.

In Figur 13 ist die Erscheinung auffallend, daß die Kurve A, also die Säurebildung im Öl No. 3, zwischen 90° und 120° sehr stark ansteigt, um sich zwischen 120° und 150° stark zu verflachen. Es läßt sich daraus der Schluß ziehen, daß bei 120° nach 70stündiger Oxydation dieselbe schon zu einem gewissen Stillstand gelangt ist, da auch

bei starker Temperaturerhöhung auf 150° keine starke Vermehrung der Säure stattfindet, während die Bildung flüchtiger Säuren gleichmäßig ihren Fortgang nimmt, was Kurve A' zeigt. Wahrscheinlich wird bei hoher Temperatur vor allem der Abbau der hochmolekularen zu niedermolekularen Säuren begünstigt, was auch Grün deutlich gezeigt hat.

Vergleichen wir den Verlauf der Schlammbildung dieser Mischung (Figur 14) mit dem Verlauf der Schlammbildungen der beiden Komponenten (Figur 4 und Figur 5), so bemerken wir die starke Mehrbildung des Schlammes bei der Oxydation der Öl Mischung.

Das Mischen der beiden Öle bewirkt also bei nachheriger Oxydation zusammenfassend gesagt folgendes: In bezug auf Öl No. 3 erfolgt eine Zugabe von schlammbildenden Verbindungen, wie cyklichen Kohlenwasserstoffen und schwefelhaltigen Körpern. Es tritt infolgedessen die schützende Wirkung dieser



Figur 14. Oxydationserscheinungen am Gemisch aus dem hochraffinierten Paraffinbasisöle No. 3 und dem hochraffinierten Naphtenbasisöl No. 10 im Mischungsverhältnis 1:1 nach 70stündigem Blasen im Sauerstoffstrom bei verschiedenen Temperaturen.

- Kurve I = Gesamter Schlamm,
- „ II = Gelöster Schlamm, hell schraffiert, Differenz: Ausgefällener Schlamm, dunkel schraffiert.
- „ III = Säure im Gesamtschlamm,
- „ IV = Säure im gelösten Schlamm, Differenz: Säure im ausgefallenen Schlamm.
- „ VI = Flüchtige Säure,
- „ VII = Säure im extrahierten Öl (durch Fullererde nicht extrahierbare Säure).

Tabelle 15. Oxydationserscheinungen an Öl No. 8 in verschiedenen Raffinationsstufen.

Raffinationsstufen	Anlieferungs-zustand	Ge-reinigt mit Fuller-erde	Raffi-niert mit Oleum	Kurve
Bezeichnung der Raffinate	No. 8	No. 8 a	No. 8 b	
Schwefelgehalt . . .	0,13%	0,11%	0,08%	A
Sludge-Test	2,09%	1,49%	1,68%	B
Gesamter Schlamm nach der Verteerungszahl-Oxydation	0,64%	0,46%	0,58%	C
Verteerungszahl . .	0,25%	0,19%	0,48%	D
Säurezahl nach der Verteerungszahl-Oxydation	0,17	0,12	0,198	E
Jodzahl	4,00	3,71	3,45	—

letzteren auf die Paraffinkohlenwasserstoffe des Öles No. 3 ein, was eine starke Reduktion der Säurebildung bei der Oxydation zur Folge hat. In bezug auf Öl No. 10 erfolgt eine Verdünnung an harzartigen, schwefelhaltigen Körpern (letztere lenken, wie wir bereits sahen, die Oxydation vor allem auf sich). Die Folge davon ist der stärkere Angriff des Sauerstoffs auf die cyclischen Kohlenwasserstoffe der Basis, welche gleichfalls schlammartige Oxydationsprodukte liefern.

Darauf kann jedoch eingewendet werden, daß die starke Peroxybildung, die zweifellos bei der Oxydation der Paraffine einsetzt, die stärkere Schlamm-bildung durch Oxydation der Naphtene zur Folge habe. Dies ist bis zu einem gewissen Grade wahrscheinlich der Fall, ich werde aber im folgenden zeigen, daß auch nach Entzug der schwefelhaltigen Körper durch Raffination, also ohne Verdünnen des Öles mit einem stark sauer werdenden peroxybildenden Öle, ein Naphtenbasisöl stärkere Schlamm-bildung aufweist.

Zu diesem Zweck wurden von dem Öle No. 8 ebenfalls drei Raffinationsstufen zur Oxydation ge-bracht:

- Bezeichnung:
1. Angeliefertes Öl No. 8
 2. Mit Fullererde gereinigtes Öl No. 8 a
 3. Mit Oleum (20%ig) raffiniertes Öl . No. 8 b.

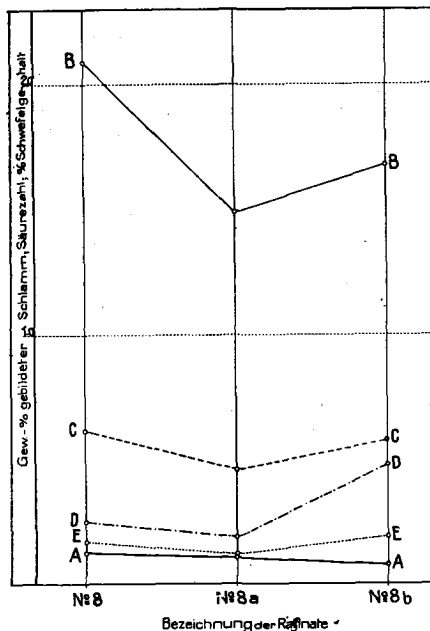
In Figur 15 und Tabelle 15 sind die Oxydations-erscheinungen der drei Raffinationsstufen des Öles No. 8 dargestellt. Die Kurven bedeuten:

- Kurve A: Den Gehalt der Raffinate an Schwefel,
- „ B: Die Sludge-Zahl der Raffinate,
- „ C: Gesamtschlammgehalt der Raffinate nach einer Verteerungszahl-Oxydation,
- „ D: Die Verteerungszahl der Raffinate,
- „ E: Die Säurezahl der Raffinate nach der Verteerungszahl-Oxydation.

Die beiden ersten Raffinationsstufen des Öles No. 8 zeigen in ihrem Aussehen fast keinen Unterschied. Das Raffinat No. 8 b ist bedeutend heller geworden in der Farbe, zeigte jedoch ziemlich starke grünliche Fluoreszenz und war wie Öl No. 1 b bedeutend dünn-flüssiger. Wie bei Öl No. 1 zeigten auch die Raffinate

des Öles No. 8 fortlaufend sinkende Jodzahlen (siehe Tabelle 15). Die Jodzahlen*) zeigen also die Ver-änderung der Öle in bezug auf Oxydierbarkeit nicht an, was wir bereits bei den Ölen No. 1 gesehen haben und was sich auch bei der Oxydation des Öles No. 8 und seinen Raffinaten wieder zeigt.

Mit zunehmender Raffination nimmt auch bei diesem Öl der Schwefelgehalt stetig ab (siehe Kurve A). Kurve B, welche uns auf Grund der Sludge-Zahl die Verschlammungsmöglichkeiten der Raffinate zeigt, verläuft ganz anders als bei Öl No. 1.



Figur 15. Oxydationserscheinungen an Öl No. 8 in verschiedenen Raffinationsstufen.

- Kurve A: Gehalt der Raffinate an Schwefel,
- „ B: Sludge-Zahl der Raffinate,
- „ C: Gesamtschlammgehalt der Raffinate nach einer Verteerungszahl-Oxydation,
- „ D: Verteerungszahl der Raffinate,
- „ E: Säurezahl der Raffinate nach der Verteerungszahl-Oxydation.

*) Die Jodzahlen wurden nach der von Röderer (Z. ang. Ch. 33, 1920, Seite 225) für Mineralöle vorgeschlagenen Methode bestimmt. Das Öl wurde jeweils 16 Stunden lang mit einem dreifachen Jodüberschuß, in Form von Wys'scher Jodlösung, stehen gelassen und der Jodüberschuß nach Ablauf dieser Zeit zurücktitriert. Man erhält so vergleichbare Maximalwerte. Die Fehler, auf die Grün hinweist (Z. ang. Ch. 33, 1920, Seite 295) und die sich bei der Bestimmung von Jodzahlen zeigen können, wurden somit ausgeschaltet. Röderer sagt außerdem ganz allgemein, daß die Fehler bei der gewöhnlichen Jodzahlbestimmung um so größer sind, je größer der Gehalt des Untersuchungstoffs an ungesättigten Körpern ist. Die Fehler wären also bei einer gewöhnlichen Jodzahlbestimmung hier nicht sehr groß, was sich auch bestätigte. Zum Unterschied von Röderers Versuchsergebnissen fand ich jedoch, daß ganz reine Mineralöle mit großem Gehalt an cyclischen Kohlenwasserstoffen mit dreifachem Jodüberschuß höhere Jodzahlen ergaben als reine Paraffinöle (vgl. Tabelle 1, die Fraktion I der beiden Öle). Röderer sagt, daß aliphatische Kohlenwasserstoffe und Naphtene bei zehnfachem Jodüberschuß nach 8 Stunden überhaupt keine Jodzahlen aufweisen. Es ist daher möglich, daß diese in Transformatorenölen vorhandenen, bei der Oxydation schlamm-bildenden cyclischen Kohlenwasserstoffe zum Teil ungesättigten Charakter haben, oder dann mit der Jodlösung unter Substitution reagieren und bei Jodzahlbestimmungen dadurch einen höheren Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen vortäuschen.

Durch Reinigung mit Fullererde werden auch hier die vorgebildeten Schlämme, die dieses Öl enthält und die durch einsetzende Oxydation vor allem in Schlamm verwandelt werden, entfernt. Dadurch tritt dieselbe Erscheinung auf, wie sie schon bei Öl No. 1a beobachtet wurde, nämlich daß die Schlammbildung ziemlich stark zurückgeht. Da besonders die vorgebildeten Schlämme in Öl No. 8 bei einer Oxydation nach der Verteerungszahl-Methode schon stark weiteroxydiert wurden, sinkt dann auch die Verteerungszahl des Öles No 8a (siehe Kurve D). Dasselbe ist der Fall mit der Gesamtschlammmenge, sowie mit der Säurezahl des filtrierten Öles nach der gleichen Behandlung.

Wird das Öl noch weiter raffiniert, so sinkt der Gehalt an harzartigen schwefelhaltigen Verbindungen und anderen schlammbildenden Kohlenwasserstoffen soweit, daß ihre von Gurwitsch erwähnte schützende Wirkung auf die Basis des Öles teilweise aufgehoben wird, wobei die letztere bei einer Oxydation stärker angegriffen wird. Wie wir aber sahen, sind die Oxydationsprodukte in diesem Fall, wenn die Basis aus Naphtenen und Polynaphtenen zusammengesetzt ist, in der Kälte im Öl und in Benzin nicht lösliche saure verseifbare Produkte. Sie fallen deswegen als Schlamm aus, erhöhen also die Sludge-Zahl wieder um ein beträchtliches. Aus demselben Grund steigt auch der Gesamtschlammgehalt nach einer Verteerungszahl-Oxydation (Kurve C), sowie die Säurezahl des Öles No. 8b nach derselben. Da die gebildeten Schlämme außerdem verseifbar sind, so steigt die Verteerungszahl selbst ebenfalls (Kurve D).

Aus all dem folgert sich, daß sowohl Paraffinbasisöle als auch Naphtenbasisöle bei der Raffination zuerst in bezug auf Oxydierbarkeit verbessert werden. Bei sehr weitgehender Raffination werden beide Öltypen in bezug auf Oxydierbarkeit aber verschlechtert, trotzdem der Reinheitsgrad steigt.

Die Verschlechterung zeigt sich bei den beiden Ölrten jedoch in verschiedenen Oxydationserscheinungen.

Die Paraffinbasisöle sind in ganz reinem Zustande leicht oxydierbar und bilden saure Produkte, die im Öl gelöst bleiben, wodurch, was wir später deutlich sehen werden, besonders die Isolationen aus Baumwolle im Transformator rasch beschädigt werden können. Sie haben außerdem einen hohen Stockpunkt, bilden aber unter Bedingungen, wie sie im Transformator herrschen, keinen Schlamm.

Die Verschlechterung der Naphtenbasisöle bei sehr weitgehender Raffination (Überraffination) zeigt sich in vermehrter Schlamm- und damit auch Säurebildung.

Trotzdem gibt es Transformatoröle, die der Oxydation, bei den Bedingungen im Transformator, besonders anfangs großen Widerstand leisten, es sind Naphtenbasisöle, die gleichzeitig einen sehr tief liegenden Stockpunkt haben. Diese Öle werden heute in Ländern mit rauhem Klima immer mehr verlangt, weil sie sich ganz besonders auch für Freilufttransformator-eignen (zukünftige Normal-Transformatoröle der Schweiz). Diese sind so raffiniert, daß der Gehalt an schwefelhaltigen Verbindungen noch gerade so groß ist, um die Basis des Öles vor verhältnismäßig raschem Angriff des Sauerstoffs zu schützen und selbst nicht als Schlamm auszufallen. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn die Temperatur der Öle nicht wesentlich über 120° steigt. Bei einer Sludge-Zahl-Bestimmung hört, infolge der hohen Temperatur, diese Wider-

standskraft gegen oxydative Einflüsse verhältnismäßig rasch auf, es bilden sich bedeutende Mengen Schlamm, wodurch solche Naphtenbasisöle den in England geltenden Bedingungen für die Klasse A der Transformatoröle niemals genügen können.

Durch zuweit gehende Raffination kann auch das Öl No. 11 verschlechtert werden, was Tabelle 16 zeigt. Der Schwefelgehalt dieses Öles wurde durch Raffination mit Oleum bedeutend herabgesetzt, dadurch aber gleichzeitig seine Widerstandsfähigkeit gegenüber oxydativen Einflüssen bedeutend vermindert, was uns die Sludge-Test-Bestimmung zeigt. Die Tabelle zeigt außerdem, daß sich nach der Raffination bedeutende Mengen im kalten Öl lösliche, aber durch Benzin fällbare schlammartige Produkte gebildet haben nach der erwähnten Oxydationsmethode. Es sind dies durch die Oxydation der Basis entstandene Schlämme.

Tabelle 16. Oxydationserscheinungen an Öl No. 11 in verschiedenen Raffinationsstufen.

No. 11 = Angeliefertes Öl.

No. 11a = Mit Oleum gereinigtes Öl.

Raffinationsstufen	No. 11	No. 11a
Schwefelgehalt	0,08%	0,03%
Sludge-Test	0,65%	0,99%
Benzinunlöslicher Schlamm nach der Sludge-Test-Oxydation	0,00%	0,16%
Jodzahl	3,90	3,30

Während der Raffination der Naphtenbasisöle gibt es demzufolge einen Umkehrpunkt, in welchem das Öl die besten Eigenschaften in bezug auf Sauerstoffangriff aufweist. Man wird bei der Raffination zur Herstellung kältebeständiger, widerstandsfähiger Transformatoröle darnach trachten, unmittelbar an diesen Umkehrpunkt zu gelangen. Dies auf eine möglichst einfache und billige Weise zu erreichen, darin liegt die Kunst des Raffineurs.

Auch bei Paraffinbasisölen gibt es einen derartigen Umkehrpunkt. Durch Raffination mit Schwefelsäure konnte dieser Punkt an Öl No. 1 hier nicht festgehalten werden. Man kann sich aber leicht vorstellen, daß man am besten durch eine Oxydation selbst dazu gelangen kann. Durch eine Oxydation werden bei schlecht raffinierten Ölen solange schlammbildende Verbindungen angegriffen und in Schlamm verwandelt, bis der Punkt größter Widerstandsfähigkeit gegen die Oxydation erreicht ist. Ist das geschehen, so scheint die Schlammbildung vorerst längere Zeit fast ganz aufzuhören, was wir aus folgenden Versuchen schließen dürfen.

Eine größere Menge des wenig raffinierten Paraffinbasisöles No. 1 wurde bei 150° 45 Stunden lang unter Blasen mit Luft und Kupferzusatz oxydiert. Es bildeten sich wie aus Figur 16 zu ersehen ist 2,3% Schlamm. Davon waren mit Normalbenzin 0,13% fällbar. Außerdem waren noch 2,70% gelöste schlammartige Produkte im Öle vorhanden, die durch die Sludge-Test-Oxydationsmethode nicht ergriffen werden. Sie wurden durch Behandlung des oxydierten Öles mit Fullererde ausgezogen. Um die noch vorhandenen sauren Produkte, die nicht Schlammcharakter besitzen (niedere Säuren der Fettsäurereihe) und die durch Fullererde nicht

Tabelle 17. Oxydationserscheinungen an Öl No. 1, dessen Raffinaten und regenerierten Produkten.

Bezeichnung der Raffinate und der regenerierten Produkte	No. 1	No. 1a	No. 1c	No. 1c'	No. 1b	Bezeichnung in Figur 16
Art der Refination oder Regeneration	Anlieferungszustand	Öl, gereinigt mit Fullererde	Öl No. 1 oxydiert nach der Sludge-Test-Methode, gereinigt mit Fullererde, gewaschen mit H ₂ SO ₄ , KOH und Wasser	Regeneriertes Öl No. 1c, oxydiert bei 120°, Luftstrom, 144h, gereinigt mit Fullererde, gewaschen mit H ₂ SO ₄ , KOH und Wasser	Öl No. 1 raffiniert mit Oleum	
Schwefelgehalt	0,58 %	0,48 %	0,32 %	0,26 %	0,24 %	A
Sludge-Test	2,30 %	1,79 %	0,12 %	0,624 %	0,79 %	B
Ausgefallener Schlamm nach der Sludge-Test-Oxydation	2,17 %	1,68 %	0,12 %	0,624 %	0,79 %	—
Benzinunlöslicher Schlamm nach der Sludge-Test-Oxydation	0,13 %	0,11 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	—
Durch Fullererde extrahierbarer Schlamm nach der Sludge-Test-Oxydation . .	2,70 %	2,51 %	1,02 %	3,55 %	2,03 %	—
Verteerungszahl	1,15 %	0,34 %	0,27 %	0,30 %	0,50 %	C
Ausgefallener Schlamm nach der Verteerungszahl-Oxydation	0,19 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	—

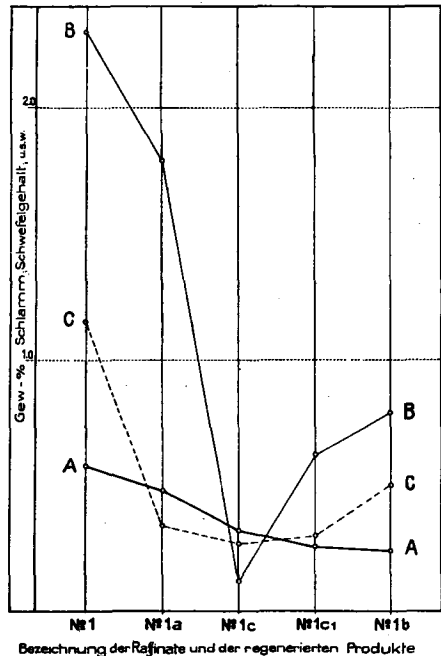
ausgezogen werden konnten, zu entfernen, wurde das Öl einmal kurz mit 96%iger Schwefelsäure geschüttelt, mit 10%iger Kalilauge und mit destilliertem Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

Das so erhaltene Öl No. 1c hat nunmehr nur noch einen Schwefelgehalt von 0,31% gegenüber 0,58% des angelieferten Öles No. 1 vor der Oxydation. Durch die Oxydation wurden also 0,27% Schwefel aus dem Öle entfernt infolge der dabei auftretenden Schlammabildung.

Von neuem nach der Sludge-Test-Methode oxydiert fällt die Sludge-Zahl von 2,30% auf 0,12%, die Verteerungszahl von 1,15% auf 0,27%, was aus Figur 16 ersichtlich ist. Daß aber bedeutende Mengen Schlamm im Begriffe sind sich zu bilden, zeigt uns die Anwesenheit von 1,02% gelöster schlammartiger Produkte, die aber noch nicht soweit vom Sauerstoff angegriffen sind, daß sie bei der Sludge-Test-Bestimmung in der Sludge-Zahl zum Ausdruck kommen. Aus demselben Grunde ist die Verteerungszahl in diesem Falle auch größer als die Sludge-Zahl, denn bei der Verseifung mit alkoholischer Natronlauge werden die erwähnten öl- und benzinlöslichen sauren Produkte verseift.

Die Oxydation im Öl No. 1c hört also nicht auf, es wird ihr nur großer Widerstand entgegengesetzt und sie schreitet bedeutend langsamer vorwärts.

Bei der Ausführung dieses eben beschriebenen Versuches habe ich eine interessante Beobachtung gemacht. Das als Katalysator zugesetzte Kupfer zeigte einen starken Überzug von Kupferoxyd. Wir können daraus die wichtige Rolle, die das Kupfer als Sauerstoff-Überträger bei der Oxydation spielen kann, erkennen. Das Kupfer wird wahrscheinlich vor allem in Kupferoxyd übergeführt und dieses gibt dann seinen Sauerstoff wieder an die oxydierbaren Verbindungen ab. Wird diese Sauerstoffabgabe



Figur 16. Oxydationserscheinungen an Öl No. 1, dessen Raffinaten und regenerierten Produkten.

Kurve A: Schwefelgehalte der verschiedenen Ölproben,
 „ B: Sludge-Test-Bestimmungen der verschiedenen Ölproben,
 „ C: Verteerungszahlen der verschiedenen Ölproben.

dadurch verhindert, daß das zu oxydierende Öl dem Angriff des Sauerstoffs starken Widerstand leistet, so bleibt das Kupferoxyd bestehen.

Da die Oxydation nicht aufhört, sondern nur langsam vorwärts schreitet, so mußes möglich sein, durch eine von neuem einsetzende und ziemlich lang andauernde Oxydation die Widerstandsfähigkeit des Öles No. 1c zu brechen. Dies muß schon deshalb möglich sein, da ja das Öl No. 1b trotz höherem Raffinationsgrad bedeutend weniger widerstandsfähig ist als das Öl No. 1c.

Um dies zu bestätigen, wurde eine größere Menge des Öles No. 1c 144 Stunden (6 Tage) bei 120° im Sauerstoffstrom bei Anwesenheit von Kupfer oxydiert. Nach der Oxydation wurde das ziemlich viel ausgefallenen und vorgebildeten Schlamm enthaltende Öl mit Fullererde gereinigt, wieder kurz mit Schwefelsäure geschüttelt, mit Kalilauge und Wasser gewaschen und neuerdings die Sludge-Zahl und die Verteerungszahl ausgeführt. Es zeigte sich, daß bei dem auf diese Art regenerierten Öl No. 1c' in der Tat die hohe Widerstandsfähigkeit geringer geworden war. Der Schwefelgehalt sank weiter und lag zwischen demjenigen des Öles No. 1c und No. 1b. Sludge-Zahl und Verteerungszahl liegen zwischen denjenigen der Öle No. 1c und No. 1b, wodurch der Übergang von der höchsten zur weit geringeren Widerstandsfähigkeit des hier höchst raffinierten Produktes charakterisiert wird.

Ganz analoge Erscheinungen treten auf, wenn bei einem hochraffinierten Naphtenbasisöl durch Oxydation jene schwefelhaltigen Verbindungen entfernt werden, die die große Widerstandsfähigkeit des Öles und deshalb seine guten Eigenschaften als Transformatorenöl bedingen.

Den Beweisversuch führte ich aus mit dem Öl No. 13, da mir von einem anderen hochraffinierten Öl mit Naphtenbasis nicht genügend große Mengen zur Verfügung standen. Das Öl wurde nach der Sludge-Test-Methode oxydiert, regeneriert und daraufhin von neuem Sludge-Zahl und Verteerungszahl bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

Nach der Entfernung der schwefelhaltigen Körper durch Wegoxydation hat ihr schützend wirkender Einfluß auf die Basis des Öles aufgehört; das Öl ist dadurch bedeutend weniger widerstandsfähig geworden, als es im Anlieferungszustand war. Durch Oxydation geschieht also das gleiche, wie durch zu weit getriebene Raffination. Da zu diesem Versuche ein Öl angewandt wurde, dessen größte Widerstandskraft gegen die Oxydation schon bei der Lieferung vorhanden war, ist es verständlich, daß sie nicht, wie beim Öl No. 1, erst durch die Oxydation erreicht wurde, sondern daß sie dadurch aufgehoben wurde, wie dies bei dem aus dem Öl No. 1 erhaltenen Produkt No. 1c' der Fall war.

Es läßt sich daraus ableiten, daß auch das widerstandsfähigste, kältebeständige Naphtenbasisöl nicht unbeschränkt lange im Transformator seine guten Eigenschaften bewahren kann. Wenn einmal durch Oxydation das Öl zum Teil angegriffen worden ist, dann erfolgt die Schlamm Bildung in großem Maße.

Diese Erscheinung ist in der Technik wohlbekannt. Die Dauer der Widerstandsfähigkeit eines Öles im Transformator hängt in hohem Maße vom Verhältnis der mit der Luft in Berührung stehenden Oberfläche zur Gesamtmenge des Öles, also von der Größe des Transformators ab. Außerdem spielt

Tabelle 18. Oxydationserscheinungen an Öl No. 13 in verschiedenen Raffinationsstufen.

No. 13 = Angeliefertes Öl.
No. 13a = Oxydiertes und dann regeneriertes Öl.

Raffinationsstufen	No. 13	No. 13a
Schwefelgehalt	0,08%	0,05%
Sludge-Test	0,934%	1,81%
Benzinunlöslicher Schlamm nach der Sludge-Test-Oxydation	0,14%	0,44%
Gelöster Schlamm nach der Sludge-Test-Oxydation	—	4,06%
Verteerungszahl	0,09%	0,33%
Säurezahl nach der Verteerungszahl-Oxydation	0,06	0,24
Gelöster Schlamm nach der Verteerungszahl-Oxydation	0,30%	0,82%
Jodzahl	3,58	3,03

die Temperatur des Öles, d. h. die Belastung des Transformators, eine große Rolle.

Der Schluß ist auch zulässig, daß die Regeneration gebrauchter Transformatorenöle und der nachherige Gebrauch derselben für Transformatorenfüllung gefährlich sein kann.

Ich habe im vorhergehenden gezeigt, daß englische Öle hochraffinierte Paraffinbasisöle sind. Wenn man ein käufliches Paraffinöl, ein sogenanntes Paraffinum liquidum, wie es auch für medizinische Zwecke zur Anwendung gelangt, in bezug auf Oxydierbarkeit mit den besten, den englischen Vorschriften für Transformatorenöle der Klasse A genügenden Ölen vergleicht, so zeigen sie dennoch bedeutende Unterschiede, wie Tabelle 19 zeigt. Bei allen angeführten Ölen bleibt die Schlamm Bildung aus oder sie ist auf ein Minimum reduziert. Während aber gewöhnliche hochraffinierte Paraffinbasisöle schon bei 120° große Mengen Säuren liefern, werden die englischen Öle verhältnismäßig wenig sauer.

In der Tabelle 19 sind:
Öl No. 3 ein als Transformatorenöl von einer Raffinerie geliefertes Paraffinum liquidum,
Öl No. 6 und No. 7 sind zwei verschiedene, in Drogerien gekaufte Paraffinöle und
Öl No. 4 und No. 5 zwei aus englischen Raffinerien erhaltene, den englischen Vorschriften für die Klasse A der Transformatorenöle genügende Paraffinbasisöle.

Die Unterschiede zwischen den besten englischen Ölen und den anderen Paraffinbasisölen in der Höhe der Verteerungszahl und der Säurezahl nach der Verteerungszahl-Oxydation sind ganz auffallend.

Da die Öle aber qualitativ die gleichartige Basis besitzen, so kann der Unterschied nur in der quantitativ verschiedenartigen Zusammensetzung derselben seinen Grund haben. Dies bestätigt sich, wenn die Öle nach einer, einen Vergleich ermöglichenden Art und Weise fraktioniert destilliert werden. Die Resultate der Hochvakuumdestillation bei 0,3 bis 0,4 mm Druck sind auf Tabelle 20 zusammengestellt.

Wir bemerken den sehr viel höher liegenden Siedebeginn bei den beiden englischen Ölen. Deshalb fehlt auch die erste Fraktion bis 150° fast voll-

Tabelle 19. Oxydierbarkeit verschiedener hochraffinierter Paraffinbasisöle.

Öle	Verteerungs- zahl	Säurezahl nach der Verteerungs- zahl-Oxydation	Sludge- Test	Säurezahl nach der Sludge-Test- Oxydation
No. 3	8,49 ⁰ / ₀	16,93	0,05 ⁰ / ₀	7,26
No. 6	6,95 ⁰ / ₀	13,89	0,16 ⁰ / ₀	3,33
No. 7	7,35 ⁰ / ₀	15,20	0,09 ⁰ / ₀	—
No. 4	1,86 ⁰ / ₀	2,49	0,11 ⁰ / ₀	3,03
No. 5	0,20 ⁰ / ₀	0,11	0,00 ⁰ / ₀	2,19

ständig. Den englischen Ölen fehlen also die leichtesten Bestandteile flüssiger Paraffinöle. Dies auch schon deshalb, damit sie den gestellten Anforderungen in bezug auf Flammpunkt genügen.

Um die Oxydierbarkeit der einzelnen Fraktionen eines Paraffinöles zu prüfen, wurde eine größere Menge des käuflichen Paraffinum liquidum No. 6 auf diese Art destilliert (siehe Tabelle 20).

Keine der drei Fraktionen, einzeln nach der Verteerungsmethode oxydiert, gibt die hohe Verteerungszahl und die Säurezahl wie das ursprüngliche Öl (siehe Tabelle 21). Die geringste Säurebildung und die kleinste Verteerungszahl zeigt die II. Fraktion. Die I. und III. Fraktion zeigen annähernd die gleichen Verteerungszahlen, doch weichen die Säurezahlen ziemlich stark voneinander ab, was zum Teil mit der Molekulargröße der Fraktionsbestandteile zusammenhängt. Die Sludge-Zahl der einzelnen Fraktion ist begrifflicherweise nicht viel anders als beim ursprünglichen Öl. Man bemerkt, daß sich die geringen Mengen schlammbildender Verunreinigungen in den ersten zwei Fraktionen konzentrieren.

Ich habe nun die beiden Fraktionen II und III, als die entsprechenden, aus denen die englischen Öle im Verhältnis 2 : 1 (vergleiche Tabelle 5 und Tabelle 20) zusammengesetzt sind, in diesem gleichen Verhältnis gemischt unter Weglassung der I. Fraktion, wie dies bei den beiden englischen Ölen No. 4 und No. 5 ebenfalls zutreffend ist. Die Resultate der Oxydationen dieses Gemisches sind auf Tabelle 21 zu finden, und beim Vergleich letzterer mit den Oxydationserscheinungen an den beiden englischen Ölen zeigt sich auffallende Übereinstimmung.

Das erhaltene Gemisch ist also ein aus einem Paraffinum liquidum hergestelltes Öl mit Eigenschaften der in England für Transformatoren gebrauchten erstklassigen Öle.

Ich habe die Fraktionen des Öles No. 6 in ihrem ursprünglichen Verhältnis wieder vereinigt, und es

Tabelle 20. Fraktionierte Destillation verschiedener hochraffinierter Paraffinbasisöle.

Öle	Siede- beginn	Fraktion I bis 150°	Fraktion II bis 300°	Fraktion III bis End- siede- punkt	End- siede- punkt	Rück- stand
No. 3	102°	22,4 ⁰ / ₀	49,8 ⁰ / ₀	22,4 ⁰ / ₀	223°	5,4 ⁰ / ₀
No. 6	83°	40,9 ⁰ / ₀	39,6 ⁰ / ₀	16,9 ⁰ / ₀	230°	2,6 ⁰ / ₀
No. 4	134°	2,2 ⁰ / ₀	59,5 ⁰ / ₀	29,0 ⁰ / ₀	225°	9,3 ⁰ / ₀
No. 5	140°	3,2 ⁰ / ₀	58,9 ⁰ / ₀	31,2 ⁰ / ₀	232°	6,7 ⁰ / ₀

zeigte sich, daß die Säurebildung und die Verteerungszahl wieder fast bis auf die ursprüngliche Höhe stiegen. Die Unterschiede in der Oxydierbarkeit des ursprünglichen Öles und seiner Fraktionen sind also nicht auf Veränderungen der Ölbestandteile während der Destillation zurückzuführen.

Die Verschiedenheiten in der Oxydierbarkeit der einzelnen Fraktionen sind bis heute noch nicht einwandfrei zu erklären. Es ist möglich, daß die I. Fraktion Isoparaffine angereichert enthält, welche je einen tieferliegenden Siedepunkt haben als die entsprechenden normalen Kohlenwasserstoffe und, wie Gränacher (siehe Seite 4) zeigte, leichter oxydierbar sind. Die entstehenden Peroxyde können dann die Oxydation der übrigen anwesenden Paraffinkohlenwasserstoffe beschleunigen, was nicht der Fall ist, wenn sie durch die Fraktionierung voneinander getrennt wurden.

6. Charakterisierung einiger gebildeter Schlämme.

Wie aus dem theoretischen Teil, besonders aus Tabelle 2, hervorgeht, können sich aus den, die Transformatorenöle zusammensetzenden Verbindungen, bei der, nach einer der üblichen Methoden ausgeführten Oxydation drei Gruppen von Schlämmen bilden:

- a) Schlämme aus schwefelhaltigen Verbindungen,
- b) Schlämme aus schwefelfreien Kohlenwasserstoffen (Naphtene, Polynaphtene),
- c) Schlämme (Krusten) sekundär aus Fettsäuren (Polymerisationsprodukte?).

Diese Schlämme können sich einzeln bilden oder der entstehende Schlamm ist ein Gemisch dieser Gruppen. Letzteres tritt besonders häufig auf an den Gruppen a und b, denn die meisten Transformatorenöle enthalten schwefelhaltige Verbindungen und je nach ihrer Basis mehr oder weniger große Mengen von schlammbildenden,

Tabelle 21. Oxydierbarkeit von Paraffinum liquidum No. 6 und seinen Fraktionen.

Öl oder Fraktion	Verteerungszahl	Säurezahl nach der Verteerungs- zahl - Oxydation	Sludge - Test	Säurezahl nach der Sludge-Test- Oxydation	Spezifisches Gewicht
No. 6	6,95 ⁰ / ₀	13,89	0,16 ⁰ / ₀	3,33	0,8654
Fraktion I	1,46 ⁰ / ₀	3,15	0,37 ⁰ / ₀	4,15	0,8542
Fraktion II	0,54 ⁰ / ₀	0,83	0,26 ⁰ / ₀	3,56	0,8654
Fraktion III	1,25 ⁰ / ₀	1,78	0,00 ⁰ / ₀	2,81	0,8790
Gemisch 2:1 von Fraktion II und Fraktion III	0,75 ⁰ / ₀	1,13	0,08 ⁰ / ₀	3,25	0,8699

schwefelfreien Kohlenwasserstoffen, wie Naphtene und Polynaphtene. Die Schlämme oder Krusten der Gruppe c entstehen sehr selten, denn sie bilden sich in größeren Mengen nur ausnahmsweise aus sehr stark sauer werdenden Paraffinbasisölen und nur unter gewissen Umständen, nämlich bei erhöhter Temperatur, Anwesenheit von Luft und Feuchtigkeit. Ihre Bildung erfolgt kaum in Ölen, welche Schlämme der beiden anderen Gruppen bilden, da die Ausgangsprodukte zu letzteren, wie wir sahen, die Entstehung größerer Mengen Säuren der Fettsäurereihe verhindern. Zur Stützung der niedergelegten Behauptungen habe ich je einige typische Vertreter dieser drei Schlammgruppen ausgewählt und untersucht, und zwar wurden sie erhalten durch die Oxydation dreier Öle, die speziell ihre Ausgangsprodukte enthielten.

Zur Aufklärung der Konstitution der Verbindungen, die den Schlamm darstellen, müßte jedoch eine weit eingehendere Arbeit ausgeführt werden*).

Die drei oben erwähnten Öle, aus denen die Schlämme gewonnen wurden, waren:

1. Öl No. 1 als Öl, in welchem sich vornehmlich Schlamm der Gruppe a bildet, also schwefelreicher Schlamm. Das Öl enthält bedeutende Mengen schwefelhaltiger Verbindungen. Gleichzeitig besteht seine Basis zum größten Teil aus nicht schlammbildenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen.
2. Öl No. 13 als Öl, welches nur geringe Mengen schwefelhaltiger Verbindungen enthält, dafür eine bei der Oxydation schlammbildende Basis hat, also ein Naphtenbasisöl. Es bilden sich aus ihm schwefelarme Schlämme.
3. Öl No. 3 als stark sauer werdendes, hochraffiniertes Paraffinbasisöl, aus dessen Oxydationsprodukten (Fettsäuren) sekundär wahrscheinlich Polymerisationsprodukte entstehen. Sie bilden „karboidähnliche“ Krusten.

In Tabelle 22 sind die Elementaranalysen und einige andere Eigenschaften dieser drei Schlammtypen zusammengestellt.

a) Gruppe I, schwefelreiche Schlämme.

Schlamm No. 1. Der Schlamm wurde erhalten durch Anoxydation des Öles No. 1 nach der Verteilungsmethode, also bei 70stündiger Oxydation im Sauerstoffstrom bei 120°. Dadurch wird vor allem der im angelieferten Öl schon vorgebildete Schlamm weiter oxydiert und als Bodensatz ausgeschieden. Auf dem Filter mit Petroläther gewaschen, besteht der Schlamm aus dunkelbraunem Pulver. Mittelst Chloroform vom Filter gelöst und vom Lösungsmittel befreit, bildet der Schlamm eine schwarzglänzende, spröde, asphaltartige Masse. Sie besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern bläht sich bei starker Erhitzung auf.

Schlamm No. 2. Versetzt man einen Teil des nach der Gewinnung des Schlammes No. 1 zurückgebliebenen Öles mit Normalbenzin, so scheidet sich Schlamm No. 2 aus. Er wurde abfiltriert und auf dem Filter mit Petroläther gewaschen. Zum Teil besteht er aus im Öl gelöst gebliebenem Schlamm No. 1, welcher nach und nach auch von selbst ausflocken würde. Der größte Teil jedoch besteht aus Oxydationsprodukten schwefelhaltiger

Verbindungen, die auf noch nicht so hoher Oxydationsstufe angelangt sind, daß sie ohne Benzinzusatz ausfallen würden. Dieser Schlamm stellt ein hellbraunes, leichtes Pulver dar. Nach dem Lösen des Schlammes in Chloroform und Abdestillieren des letzteren gleicht er in seinem Aussehen dem Schlamme No. 1.

Schlamm No. 3. Durch Extraktion der nach der Gewinnung des Schlammes No. 2 zurückbleibenden Benzinlösung, mit Fullererde und Auswaschen der letzteren mit Chloroform wird die noch tiefere Oxydationsstufe schwefelhaltiger Produkte isoliert. Diese Oxydationsstufe ist also öl- und benzinlöslich, verliert diese Eigenschaft jedoch nach der Extraktion mit Fullererde. Der Schlamm ist dunkelrotbraun, harzartig, kalt zähe, heiß dickflüssig.

Schlamm No. 4. Die niederste Oxydationsstufe der schwefelhaltigen Körper ist der im angelieferten Öl vorgebildete Schlamm. Er wurde mit Fullererde adsorbiert. Dadurch verliert auch er seine Öl- und Benzinlöslichkeit. Mit Chloroform wurde er der Fullererde entzogen und isoliert. Er ist rotbraun, in der Kälte dickflüssig, harzartig und in der Wärme ziemlich dünnflüssig. Das spezifische Gewicht beträgt 1,037. Das Molekulargewicht, nach der Gefrierpunktmethode bestimmt, ist 401, während das Öl selbst ein durchschnittliches Molekulargewicht von 309,4 aufweist. Die Jodzahl des Schlammes beträgt 27,7, woraus geschlossen werden kann, daß die Jodzahl 8,83 des Öles zum Teil auf die Anwesenheit dieser schwefelhaltigen Verbindungen zurückzuführen ist. Daraus erklärt sich auch zum Teil, warum diese Verbindungen durch Sauerstoff leicht angegriffen werden.

Die vier eben beschriebenen Schlämme stellen also vier aufeinanderfolgende Oxydationsstufen, zur Hauptsache aus schwefelhaltigen Verbindungen bestehend, dar. Dies zeigen vor allem die Elementaranalysen und die Verbrennungswärmen. Durch Sauerstoffaufnahme sinken letztere, und in den Elementaranalysen nehmen Wasserstoff- und Schwefelgehalt ab. Die Azidität steigt mit der Sauerstoffzunahme von 19,04 auf 52,80, was gleichzeitig ein Zeichen dafür ist, daß die innere Anhydrierung (Laktonbildung) wahrscheinlich noch nicht stark eingesetzt hat.

Schlamm No. 5. Schon die Gewinnung dieses Schlammes nach der Oxydation des Öles zeigt uns, daß dieser ein Gemisch der Schlämme 2 und 3 darstellen muß, denn er wurde durch Adsorption mittelst Fullererde aus einem Teil des oxydierten Öles No. 1 gewonnen, welches durch Filtration den Schlamm No. 1 ergeben hatte. Wie sich aus der Verbrennungswärme und der Elementaranalyse ableiten läßt, ist in dem Gemisch jedoch Schlamm No. 3 in stark überwiegender Menge vorhanden, und zwar waren nach der experimentellen Bestimmung 1,26% des Schlammes No. 3 und 0,1% des Schlammes No. 2 (benzinunlöslicher Schlamm), berechnet auf die Menge Öl, vorhanden.

Schlämme No. 6, No. 7 und No. 8. Auch diese drei Schlämme stellen drei aufeinanderfolgende Oxydationsstufen dar. Sie wurden durch die Oxydation eines Teiles des Öles gewonnen, welches bei der Isolierung des Schlammes No. 1 zurückgeblieben war. Die Oxydation erfolgte durch 45stündiges Blasen im Luftstrom bei 150° unter katalytischem Einfluß von Kupfer, also nach der Sludge-Test-Methode. Der Zweck dieses Verfahrens

*) Die Arbeit wurde an der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe bereits begonnen.

Tabelle 22. Charakterisierung

Bezeichnung der Schlämme	Gewonnen aus Öl	Art der Gewinnung
a) Gruppe I: Schwefel		
1	No. 1	Oxydation bei 120°, 70 Stunden, O-Strom (Verteerungszahl), Filtrieren des oxydierten Öles
2	No. 1	Durch Versetzen mit Benzin des nach der Gewinnung von Schlamm No. 1 zurückbleibenden filtrierte Öl und Filtrieren der Benzinlösung
3	No. 1	Durch Extraktion mit Fullererde der nach der Gewinnung von Schlamm 2 zurückbleibenden Benzinlösung. Extraktion der Fullererde mit Chloroform
4	No. 1	Durch Extraktion des angelieferten Öles mit Fullererde. Extraktion der Fullererde mit Chloroform
5	No. 1	Durch Extraktion mit Fullererde des nach der Gewinnung von Schlamm 1 filtrierte Öl. Extrahieren der Fullererde mit Chloroform
6	No. 1	Oxydieren des nach der Gewinnung von Schlamm 1 zurückbleibenden Öles bei 150°, 45 Stunden, Luftstrom, Kupferzusatz (Sludge-Test-Methode) und Filtrieren des Öles
7	No. 1	Durch Versetzen mit Benzin des nach der Gewinnung von Schlamm 6 zurückbleibenden Öles und Filtrieren der Benzinlösung
8	No. 1	Durch Extraktion mit Fullererde der nach der Gewinnung von Schlamm 7 zurückbleibenden Benzinlösung. Extraktion der Fullererde mit Chloroform
9	No. 1	Durch 300ständiges Erhitzen des Öles bei 112° an der Luft in Kupferbechern (BBC-Methode) und Filtrieren des oxydierte Öl
b) Gruppe II: Schwefel		
10	No. 13	Oxydation des Öles bei 150°, 45 Stunden, Luftstrom, Kupferzusatz (Sludge-Test-Methode) und Filtrieren des oxydierte Öl.
11	No. 13	Oxydieren des nach der Gewinnung von Schlamm 10 zurückbleibenden Öles nach der Sludge-Test-Methode und Filtrieren des oxydierte Öl.
12	No. 13	Durch Extraktion mit Fullererde des nach der Gewinnung von Schlamm 11 zurückbleibenden Öles. Extraktion der Fullererde mit Chloroform
c) Gruppe III: Fettsäure-		
13	No. 3	Krusten am Heizkörper nach 4 Monate langer Erhitzung des Öles No. 3 auf 90° an der Luft in der Versuchszelle

einiger gebildeter Schlämme.

Charakter, Eigenschaften, Aussehen	Elementaranalyse				Ver- brennungs- wärme W.-E.	Säurezahl bezogen auf Schlamm
	C %	H %	O %	S %		

reiche Schlämme.

Ausgefallener Schlamm, benzinunlöslich, löslich in CHCl_3 , spröde, schwarzglänzend	76,36	6,00	15,24	2,40	7745	52,80
Im Öl gelöster Schlamm, benzinunlöslich, löslich in CHCl_3 , spröde glänzend, schwarz	77,60	6,66	13,00	2,70	7910	—
Vor der Extraktion benzinlöslich, nachher CHCl_3 -löslich, harzartig, dunkelrotbraun	75,50	8,76	12,23	3,51	8680	—
„Vorgebildeter“ Schlamm, benzinlöslich, nach der Extraktion CHCl_3 -löslich, harzartig	77,07	10,05	7,77	5,11	9358	19,04
Vor der Extraktion benzinlöslich, nachher unlöslich, harzartig, dunkelrotbraun, zähe	74,07	8,48	14,05	3,40	8560	24,26
Ausgefallener Schlamm, benzinunlöslich, CHCl_3 -löslich, spröde, schwarzglänzend	77,68	6,53	14,36	1,43	7990	39,51
Gelöster Schlamm, benzinunlöslich, CHCl_3 -löslich, schwarzglänzend, spröde	78,57	6,79	13,15	1,49	7820	—
Gelöster Schlamm, vor Extraktion benzinunlöslich, harzartig, dunkelrotbraun, zähe	79,09	8,97	9,99	1,95	8960	—
Ausgefallener Schlamm, benzinunlöslich, CHCl_3 -löslich, spröde, schwarzglänzend	76,79	6,65	15,41	1,15	7587	37,00

arme Schlämme

Ausgefallener Schlamm, benzinunlöslich, CHCl_3 -löslich, wenig spröde, dunkelrotbraun	—	—	—	0,43	8059	—
Ausgefallener Schlamm, benzinunlöslich, CHCl_3 -löslich, wenig spröde, dunkelrotbraun	73,86	6,12	19,83	0,19	7451	—
Im Öl gelöster Schlamm, nach Extraktion benzinunlöslich, harzartig, rotbraun	79,19	9,36	10,67	0,78	9117	—

Umwandlungsprodukte.

Äußerst hart, spröde, schwarz, in keinem organischen Lösungsmittel löslich	72,17	7,14	20,62	0,07	7544	—
--	-------	------	-------	------	------	---

war, mit Ausschluß des schwefelreichsten Schlammes No. 1 jene Produkte zu erhalten, die, außer aus noch anwesenden Schwefelverbindungen, durch die Oxydation der dem Öle beigemischten Naphten- und Polynaphtenkohlenwasserstoffe entstehen. Die schwefelhaltigen Oxydationsprodukte sind also nicht ganz abwesend, sondern nur in ihrer Menge etwas zurückgesetzt. Die Trennung der Schlämme erfolgte auf gleiche Art, wie die Trennung der Schlämme No. 1, No. 2 und No. 3; sie ist aus Tabelle 22 ersichtlich.

Schlamm No. 9. Zum Vergleich mit den besprochenen Oxydationsprodukten wurde auch ein Schlamm untersucht, der sich durch 300stündiges Erhitzen des Öles bei 112° im Kupferbecher an der Luft gebildet hatte. Er entstand also aus dem Öle No. 1 nach einer Oxydationsmethode, die an jene der Transformatorenölprüfungsmethode der Firma Brown, Boveri & Co. in Baden angelehnt war. Das Aussehen des Schlammes und seine Zusammensetzung sind denen des Schlammes No. 6 am ähnlichsten. Auch die Säurezahlen der Schlämme liegen nahe beisammen (vergleiche Tabelle 22). Die auffallende Ähnlichkeit dieser beiden Produkte ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß beide Oxydationsmethoden gleich energischer Art sind; die eine dauert lange Zeit unter dem katalytischen Einfluß einer großen Kupferoberfläche, jedoch nur bei 112°, die andere indessen nur kurze Zeit, aber unter Blasen mit Luft bei 150° und Anwesenheit von Kupfer. Man sieht daraus, daß die schlammartigen Oxydationsprodukte sozusagen gleicher Zusammensetzung sind, ob nun das Öl nach der Sludge-Test-Methode oder nach einer der BBC-Methode ähnlichen oxydiert wurde.

b) Gruppe II, schwefelarme Schlämme.

Schlamm No. 10, No. 11 und No. 12. Da das Öl No. 13 infolge seiner Zusammensetzung und seines Raffinationsgrades anfangs der Oxydation großen Widerstand bietet, wurde auch hier eine kräftig wirkende Oxydationsmethode, wiederum die Sludge-Test-Methode, angewandt. Schlamm No. 10 entstand trotzdem nur in so geringen Mengen, daß nur der Schwefelgehalt und gleichzeitig auch die Verbrennungswärme bestimmt werden konnten. Ersterer ist bedeutend geringer als bei den oben besprochenen Produkten, aber immer noch bemerkenswert. Wie wir bereits sahen, werden auch in diesem Öle die geringen Mengen schwefelhaltiger Verbindungen zuerst anoxydiert. Infolge ihres Entfernens aus dem Öl sind dann die übrigen schlammbildenden schwefelfreien Verbindungen dem Angriffe des Sauerstoffs zugänglicher. Erneute Schlammabgabe bei wiederholter Oxydation unter gleichen Bedingungen erfolgt in größeren Mengen, doch nicht unvermischt mit noch geringen Mengen schwefelhaltiger Produkte. Diese zeigen uns die Schlämme No. 11 und No. 12. Auffallend ist der große Sauerstoffgehalt des Schlammes No. 11 gegenüber denjenigen der Schlämme aus der Gruppe I. Wahrscheinlich steht dies mit der Verschiedenheit der oxydierten Ausgangsprodukte im Einklang. Auch der wieder ansteigende Schwefelgehalt des Schlammes No. 12 ist auffallend. Es muß jedoch erwähnt werden, daß hier die Oxydation noch sehr wenig weit fortgeschritten ist, was aus dem geringen Sauerstoffgehalt sowie dem hohen Kohlen-

stoff- und Wasserstoffgehalt geschlossen werden kann. Auf ihre Kosten steigt der Schwefelgehalt wieder. Auch die hohe Verbrennungswärme des Schlammes No. 12 bestätigt diese Vermutung.

c) Gruppe III, Fettsäure-Umwandlungsprodukte.

Schlamm No. 13. Wie bereits in Abschnitt 5 beschrieben wurde, entstehen Schlämme dieser Art sekundär aus Ölen, die bei der Oxydation große Mengen Säuren der Fettsäurereihe gebildet hatten. Je rascher diese Fettsäuren entstehen, desto rascher zeigen sich diese Umwandlungsprodukte und zwar immer an den Stellen, wo Sauerstoff oder Luft mit dem stark sauren Öle bei erhöhter Temperatur zusammenkommt. Feuchtigkeit scheint dabei, wie erwähnt, eine große Rolle zu spielen. Der Schlamm ist in keinem organischen Lösungsmittel mehr löslich, woraus sich schließen läßt, daß er aus karboidähnlichen Produkten besteht. Seine Elementarzusammensetzung ist ebenfalls aus Tabelle 22 zu ersehen. Der Kohlenstoffgehalt ist verhältnismäßig gering, während der Sauerstoffgehalt sehr groß ist. Der Schlamm enthält mehr Wasserstoff als andere Schlämme mit der gleichen Verbrennungswärme. Schwefel ist spurenweise vorhanden, da auch das Öl äußerst geringe Mengen Schwefel enthält.

Aus den hier angeführten Daten ersieht man wiederum, daß es je nach der Zusammensetzung der Öle, die der Oxydation unterliegen, ganz verschieden zusammengesetzte Asphalte geben kann:

Aus Ölen, wie sie der Schlammgruppe I zugrunde liegen, entstehen schwefelreiche, aus jenen, wie sie sich aus Gruppe II bilden, schwefelarme Asphalte. Je nach der Mischung dieser beiden Öltypen variiert der Schwefelgehalt der aus ihnen sich bildenden Asphalte. Es bestätigt sich auch, daß paraffinreiche Öle bei Ausschluß der Einwirkung schwefelhaltiger Substanzen einer Asphaltbildung großen Widerstand entgegenzusetzen können. Daraus folgert sich von selbst, daß Naturasphalte immer einen geringen Paraffingehalt aufweisen.

Weitere, eingehendere Schlußfolgerungen über die Konstitution der Schlämme aus den hier angeführten wenigen Daten zu ziehen ist kaum möglich, da bis jetzt weder die Konstitution der schlammbildenden Körper, noch das Reaktionsschema der Sauerstoffeinwirkung genau bekannt sind.

Wenn man die von Stäger in der *Helvetica chimica acta*⁵⁶ veröffentlichten Schlammanalysen mit den Eigenschaften der von ihm oxydierten Öle vergleicht, so fällt auf, daß gerade die schwefelärmsten Öle bei 1000stündiger Erhitzung schwefelreiche Schlämme lieferten. Seine Angaben scheinen also den von mir gemachten Beobachtungen zu widersprechen. Bei genauer Durchsicht der Resultate erkennt man aber, daß dies gar nicht der Fall ist, sondern daß auch durch diese Arbeit die von mir ausgesprochenen Ansichten bestätigt werden. Bei den schwefelarmen Ölen werden gerade die schwefelhaltigen Verbindungen zuerst in Schlamm umgewandelt. Da bei seinen Ölen zudem bis zum Zeitpunkt der Untersuchung des Schlammes nur wenig desselben entstand, wird der hohe Schwefelgehalt des Schlammes ohne weiteres verständlich.

Während der Ausführung dieser Untersuchungen habe ich die Aufmerksamkeit besonders darauf

⁵⁶ Helv. 8, 62, 386 (1923).

gerichtet, ob die unter Anwesenheit von Kupfer entstandenen Schlämme kupferhaltig seien. In keinem Falle konnte dies festgestellt werden. Die kaum wägbaren Mengen von Asche, die ein einziger, mittelst Fullererde isolierter Schlamm nach der Elementaranalyse im Platinschiffchen hinterließ, bestanden aus Siliciumverbindungen, jedoch konnte Kupfer darin nicht nachgewiesen werden. Es scheint sich eher um eine geringe Verunreinigung an Fullererde gehandelt zu haben.

Es konnte des öfters beobachtet werden, daß Kupfer als Kupferoxyd den Schlämmen in Form kleiner Fällungen beigemischt war. Diese blieben nach dem Lösen des Schlammes vom Filter mittelst Chloroform auf dem Papier zurück. Ich vermute, daß sie durch Absplittern der Kupferoxydschicht, welche während der Oxydation nach und nach die Oberfläche des blanken Kupfers zu überziehen beginnt, in die Schlämme gelangt sind. Daß sich in Transformatoren organische Kupfersalze bilden können ist bekannt, doch glaube ich, daß sie als Salze geringer Mengen entstehender Naphten- oder Fettsäuren zu betrachten sind, die sich kaum unter gewöhnlichen Bedingungen in großen Mengen bilden.

Aus diesen Beobachtungen glaube ich schließen zu dürfen, daß Kupfer zum größten Teil katalytisch bei der Oxydation von Ölen mitwirkt, um selbst nur ausnahmsweise an der Reaktion teilzunehmen. Die Bildung von Kupferoxyd, die auch Stäger⁵⁷ in einer Arbeit erwähnt, läßt jedoch den Schluß zu, daß Kupfer in Form von Kupferoxyd als Sauerstoffüberträger an der Reaktion teilnehmen kann. Der Einfluß des Kupfers wäre demnach also nicht ein rein katalytischer, wodurch ja verständlich würde, daß die Größe der Kupferoberfläche auf den Verlauf der Oxydation des Öles einen großen Einfluß hat.

Ich habe auch die Beobachtung gemacht, daß sauerstoffhaltige Öle nach ca. 400stündigem Erhitzen auf 120° unter Stickstoffatmosphäre, also bei Luftabschluß, einen Teil ihres Sauerstoffs an blankes Kupfer abgeben hatten und dabei nach der Erhitzung eine geringere Säurezahl aufwiesen. Gleichzeitig wurde das Kupfer von einer Kupferoxydschicht überzogen.

Der Einfluß des Kupfers auf das Öl bei gleichzeitigem Sauerstoffzutritt ist also ebenfalls kein einfacher Vorgang.

Wie aus dem theoretischen Teile hervorgeht, wirkt Blei bei der Oxydation in ganz anderer Art auf die Öle ein als Kupfer. Ich habe, wie erwähnt, zur Orientierung einige wenige Versuche gemacht, die zeigten, daß Blei als Metall auf Öle verschiedener Zusammensetzung in verschiedener Art und Weise einwirkt. So wurde Blei von den reinen hochraffinierten, stark sauer werdenden Paraffinbasisölen No. 4 und No. 7 in bedeutenden Mengen gelöst. Der Aschegehalt nach einer Sludge-Test-Oxydation betrug 0,56% und 0,13%, wovon 86,04% und 88,04% Blei war. Der Gehalt des Öles an gelöstem Blei berechnet sich daraus für das Öl No. 4 auf 0,49% und für Öl No. 7 auf 0,11% Blei. Das Naphtenbasisöl No. 13 hatte gar keinen lösenden Einfluß auf Blei, es enthielt keine Spur Asche, doch bildeten sich die gleichen Mengen Schlamm wie ohne Blei. Daraus ist zu schließen, daß stark sauer werdende Paraffinbasisöle das Blei ziemlich stark lösen und als solches in Lösung

behalten, was bei dem untersuchten Naphtenbasisöl unter den gewählten Bedingungen nicht der Fall war. Zur vollständigen Klärung dieser Frage sind weitere Versuche im Gang.

Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, daß gewisse Glasarten einen starken beschleunigenden Einfluß haben auf die Oxydierbarkeit eines Öles. So zeigte sich z. B., daß bei einem Naphtenbasisöl nach der Oxydation in einem Kolben aus böhmischem Glas eine Verteerungszahl von 0,28% erhalten wurde, während sie in einem Jenaer Glaskolben nur auf 0,16% anstieg. Aus diesem Grunde wurden alle in dieser Arbeit erwähnten Versuche in Jenaer Glasgefäßen ausgeführt.

Über die Art der Ausflockung der Schlämme berichtet Kapitel III.

II. Oxydationserscheinungen durch Erhitzen der Öle an der Luft, Dauerprüfmethoden.

Die Gründe, weshalb den Dauerprüfungsmethoden für Transformatorenöle besonders von Ingenieuren große Vorteile zugesprochen werden, sind verschiedener Art und in der Hauptsache folgende:

1. Eine unter geeigneten Verhältnissen während längerer Zeit ausgeführte Erwärmung eines Öles unter Luftzutritt gibt, wenn die Resultate der Beobachtungen während der Erhitzung und die Untersuchung der oxydierten Ölproben richtig verwertet werden, ein vollständiges Bild vom Verlauf der Veränderungen eines Öles während einer Erhitzung.
2. Damit ist die Möglichkeit gegeben, ein Transformatorenöl für seine praktische Verwendbarkeit auch ohne große Kenntnisse der sich abspielenden Oxydationsvorgänge zu begutachten.
3. Eine Dauerprüfmethode kann die bis heute fast vollständig fehlende oder nicht allgemein bekannte gegebene Betriebserfahrung, die mit Ölen verschiedener Art und Qualität gemacht wurde, zum Teil ersetzen. Zugleich ist es möglich, die Wirkung von oxydierten Ölen auf Isoliermaterialien wie Baumwolle, Papier, Lack usw. sowie auf Metalle festzustellen, was bei Blasmethoden, wie der Sludge-Test-Methode, oder der Verteerungszahl-Methode infolge der Art der Versuchsanordnung nicht so gut auszuführen möglich ist.

Die hauptsächlichlichen Nachteile von Dauerprüfungsmethoden sind jedoch auch nicht zu übersehen:

1. Dauerprüfungsmethoden beanspruchen, wie die Bezeichnung selbst sagt, immer eine relativ lange Zeit der Ausführung, wenn sie die oben angeführten Vorteile aufweisen sollen. Dies besonders dann, wenn durch die Art der Prüfung die Bedingungen, die im Transformator an das Öl gestellt werden, möglichst genau eingehalten werden sollen. Die Inanspruchnahme längerer Zeit für die Prüfung ist jedoch für den Kauf und den Verkauf von Ölen von großem Nachteil.
2. Eine bestimmte Dauerprüfmethode hat überhaupt nur dann Vorteile, wenn sie immer genau auf dieselbe vorgeschriebene Art ausgeführt und wenn die oxydierten Ölproben auf eine geeignete, nicht zu einfache Weise untersucht werden. Wie in Kapitel I Abschnitt 2 angedeutet wurde, ist zur Erlangung von reproduzierbaren Werten eine große Zahl von Versuchsvorschriften nötig,

⁵⁷ Siehe Anmerkung 36.

die für andere wie z. B. Blasemethoden wegfallen. Dies zeigt sich besonders bei einigen vom Schweizerischen Elektrotechnischen Verein ausgeführten Versuchsreihen*).

Um die in dieser Arbeit genau untersuchten und mir genau bekannten Öle auf ihr Verhalten bei Dauererwärmungen an der Luft zu beobachten und zu prüfen, habe ich einige solche Erhitzungen ausgeführt. Es wurde dabei im allgemeinen weniger der Zweck verfolgt, eine neue Ölprüfungsmethode auszuarbeiten, als Schlußfolgerungen aus den Resultaten ziehen zu können, welche Ausführungsart einer Dauerprüfungsmethode als besonders günstig anzusprechen sei. Auch sollten die dabei auftretenden Erscheinungen wenn möglich etwas aufgeklärt werden.

1. Erhitzung der Öle in den Versuchszellen.

Der Zweck dieser Ausführung ist im vorhergehenden bereits geschildert worden. Im besonderen betone ich aber nochmals, daß es sich hierbei nicht darum gehandelt hat, eine Methode zur Prüfung der Öle auszuarbeiten, sondern mehr darum, die mir genau bekannten Öle auf ihr Verhalten bei einer Oxydation unter den Bedingungen, die denjenigen des Transformators möglichst nahe kommen, zu beobachten.

Es wird sich zeigen, daß nach dieser Ausführungsart der Dauererhitzung besonders wertvolle Anhaltspunkte über den Einfluß der Basis des Öles auf die Ausscheidungsform des Schlammes erhalten wurden.

Versuchsanordnung.

Figur 17 stellt den Gesamtüberblick über die von mir konstruierten kleinen Versuchszellen (Versuchstransformatoren) dar.

Der Bau der Versuchszellen ist im wesentlichen folgender:

*) Die Resultate dieser Untersuchungen können an der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe eingesehen werden.

a) Der Ölbehälter.

Der Ölbehälter besteht aus einem starkwandigen Jenaer Becherglas von 500 ccm Inhalt. Glasgefäße ermöglichen eine gute Beobachtung der Erscheinungen, die sich während der Oxydation zeigen. Durch die Anwendung der Glasgefäße konnte jedoch der Einfluß des Eisens auf das Öl, welcher in Wirklichkeit bei Transformatoren durch den Eisenkasten ausgeübt werden kann, nicht bestimmt werden. Wie im theoretischen Teil erwähnt, übt jedoch das Eisen in Gußform keinen großen Einfluß auf das Öl aus.

b) Die Bedachung.

Um der Luft zu ermöglichen, leicht zum heißen Öle zu gelangen und um trotzdem zu verhindern, daß große Mengen Staub und dergleichen in das Öl fielen, wurden die Glasgefäße im Abstände von 3 cm vom obern Rand mit einer, allseitig 2 cm über den Glasrand hinausragenden Kartonscheibe überdacht. Sie wird von einem leichten Eisenbandgestell getragen, welches auf den Rand des Becherglases aufgeklebmt werden kann.

c) Heizkörper und Erwärmung des Öles.

Die Erwärmung des Öles geschah durch einen kleinen zylindrischen Heizkörper, also nicht durch Wärme, die durch Transformierung eines Stromes entstand, wie dies im Transformator der Fall ist, sondern durch die in einem Widerstandsdraht entstehende Wärme. Auf diese Art wurde allerdings der Einfluß der dunkeln Entladungen auf die Schlambildung nicht berücksichtigt. Nach Gurwitsch⁵⁸ sollen diese dunkeln oder stillen Entladungen in Hochspannungs-Transformatoren die Oxydation der Mineralöle beschleunigen. Der wärmeentwickelnde Widerstand besteht in jedem Heizkörper aus einem 4 m langen Chromnickeldraht von 0,1 mm Durchmesser. Er ist in zwei, durch Asbest voneinander getrennten Lagen, auf einem kleinen Glasröhrchen bei allen Heizkörpern auf genau gleiche Art aufgewickelt. Die Enden sind mit Kupferdraht zusammengesweißt. Der kleine Heizkörper steht in einem Jenaer Reagenzglas, welches jeweils an dem über den Gläsern hinlaufenden Eisenstab aufgehängt ist. Durch die auf gleiche Art ausgeführte Konstruktion der Heizkörper ist eine gleichartige Erwärmung aller Ölproben gewährleistet.

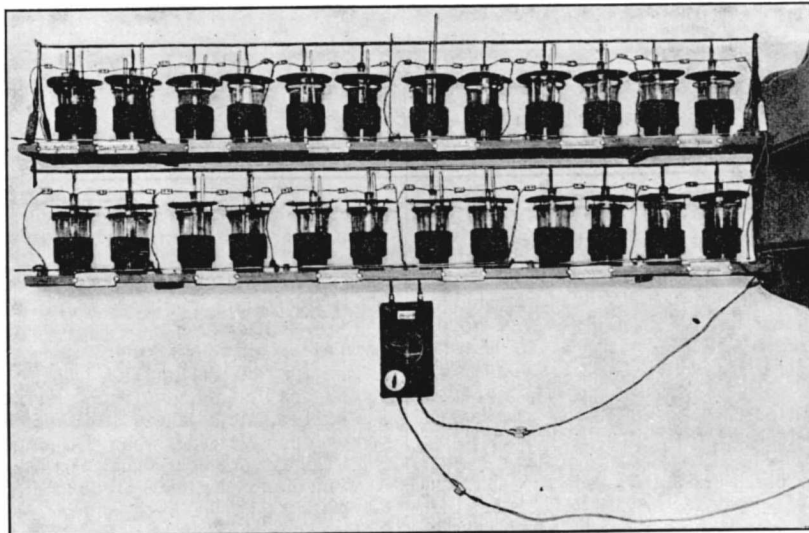
d) Stromzufuhr und Schaltung der Heizkörper.

Die Stromzufuhr geschah aus der Lichtleitung, die den Brettern des Gestells entlang läuft. Es sind jeweils zwei, nämlich die in das gleiche Öl eintauchenden Heizkörper hintereinander und die so entstehenden 12 Paare parallel geschaltet.

e) Die Temperaturregulierung.

Die Temperaturregulierung erfolgte durch einen Heräus-Stromregler, welcher beliebige Temperaturen einzustellen ermöglicht.

⁵⁸ Gurwitsch, „Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung“. Berlin, Springer 1924.



Figur 17. Versuchszellen.

f) Temperaturen im Öl.

Wie im Transformator selbst, so waren auch in diesen kleinen Zellen die Temperaturen im Öl, an verschiedenen Stellen gemessen, verschieden. In den oberen, mit der Luft in Berührung kommenden Ölschichten sind die Temperaturen höher als in der Mitte der Gefäße, und gegen den Boden hin nehmen sie weiter bedeutend ab. Die Stromzufuhr wurde so reguliert, daß das Öl an der Oberfläche eine Temperatur von 90—95° C hatte, während sie im unteren Teile nur ca. 45° betrug. Ausnahmsweise sank die Temperatur für kurze Zeit an der Oberfläche auf 85° C. Infolge der Temperaturdifferenzen in den verschiedenen Ölschichten entstanden im Öle Strömungen.

Das dem Heizkörper zunächst befindliche Öl wird erwärmt, steigt dadurch am Heizkörper entlang in die Höhe, kommt heiß mit der Luft in Berührung, wobei die Oxydation eintritt. Durch die Berührung mit der Luft kühlt es sich wieder ab, wird durch das neue heiße aufsteigende Öl gegen den Rand des Bechers gedrängt, verliert dadurch noch mehr Wärme und sinkt infolgedessen wieder in die Tiefe. Auf diese Art und Weise streicht immer frisches Öl in heißem Zustand an der Luft vorbei. Der Verlauf dieser Strömung konnte an kleinen Schlammteilen beobachtet werden.

Um allzu starke Abkühlung der oberen Ölschichten zu verhindern, wurden die Glasgefäße in ihrer oberen Hälfte mit Filz isoliert. Der Filz kann nach oben und unten verschoben werden, wodurch es gelang, die Temperaturen bei allen Ölen richtig einzustellen.

Es ist verständlich, daß die Temperaturen, je nach der Temperatur des Raumes, etwas schwankten, doch waren die Schwankungen in allen Ölproben dieselben. Sie vollzogen sich innerhalb höchstens 10°.

g) Die Baumwollproben.

Um den Angriff des sauer werdenden Öles auf Baumwolle feststellen zu können, wurde in jeden ölgefüllten Becher ein Glasröhrchen gestellt, welches in senkrechter Richtung mit Baumwollgarn bewickelt war. Dies wurde deshalb so angeordnet, um feststellen zu können, ob die entstehenden Oxydationsprodukte in der Hitze eine beschädigendere Wirkung auf die Baumwolle ausüben als in der Kälte. Das Baumwollgarn besaß die Bezeichnung 55/6 und hatte 13—14 Drehungen per englischen Zoll.

h) Kupferzusatz als Katalysator.

In eines der beiden Gläser, die jeweils mit ein und demselben Öle gefüllt waren, wurde außer der Baumwolle ein halbkreisförmig gebogenes blankes Kupferdrahtnetz von der Größe 10×6 cm eingehängt. Die Maschenzahl betrug 64 pro cm² und das Netz tauchte im Öl vollständig unter.

i) Unter Stickstoffatmosphäre eingeschlossene Ölproben.

Von jedem Öl wurde eine kleine Probe unter Stickstoffatmosphäre in einem Jenaer Reagenzglas eingeschmolzen. Es wurde den Proben ebenfalls entweder ein Stück Kupferdrahtnetz und eine auf einem Glasstab aufgewickelte Baumwollgarnprobe beigegeben, oder nur letztere. Die Proben wurden in das entsprechende Glas aufrecht hineingestellt. Der Zweck war, eventuell auftretende Veränderungen der Baumwolle im heißen Öl unter Luftabschluß mit und ohne Kupfer festzustellen.

Die in beschriebener Weise zusammengestellten Bestandteile sind in Figur 18 schematisch dargestellt.

k) Dauer der Versuche und Probeentnahme.

Je 350 g Öl wurden während ca. 4 Monaten auf die beschriebene Art und in den beschriebenen Versuchszellen ununterbrochen erhitzt. Nach dem vierzigsten, fünfundachtzigsten und hundertfünfundsiebzigsten, also letzten Tage, wurden die Versuchszellen auseinandergenommen und jedem Glas eine Probe entnommen. Dies geschah auf folgende Weise:

Mittelst einer zum Schutze des Glases außen mit Kautschuk überzogenen Pipette von 25 cm Inhalt und ca. 1 cm² großer unterer Öffnung wurde das Öl sehr stark aufgewirbelt und daraufhin sofort eine Probe desselben herauspipettiert. Fest an den Wänden haftender Schlamm konnte auf diese Art nicht erfaßt werden.

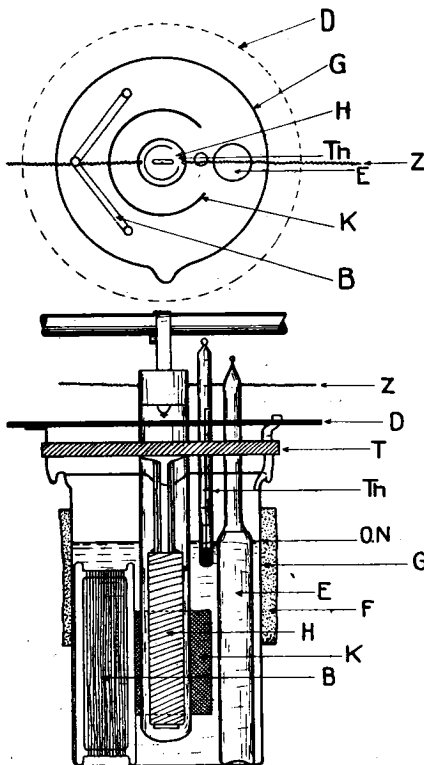
Es entstanden somit Fehler, die um so größer wurden, je größer die an den Wänden, am Kupferdrahtnetz und an der Baumwolle haften gebliebenen Schlammengen waren. Das ist wohl einer der größten Nachteile einer Dauererhitzungsmethode, bei welcher in verschiedenen Zeitabschnitten dem zu prüfenden Öle eine Probe entnommen wird. Für streng wissenschaftliche Öluntersuchungen kann eine solche Methode daher nicht immer angewendet werden. Auf die Größe der auftretenden Fehler werde ich später zu sprechen kommen.

Die Aufarbeitung der Proben geschah nach derselben Methode, wie sie in Kapitel I, Abschnitt 2 besprochen wurde. Gleichzeitig mit der Probeentnahme wurde die Baumwolle auf die Abnahme ihrer Zerreißeigenschaft geprüft. Der Faden wurde ab-

gewickelt und jeweils auf einer Präzisions-Fadenzerreißmaschine*) zerrissen. Es wurde das Mittel aus zehn Zerreißeproben bestimmt.

Die Dauererhitzungen in den Versuchszellen wurden mit zwölf verschiedenen Ölen ausgeführt. Ich mußte mich auf die Besprechung der dabei sich zeigenden Oxydationserscheinungen an sechs Ölen beschränken. Dieselben sind so gewählt, daß alle wichtigen Vertreter von Transformatorölytypen und deren Verhalten bei Dauererhitzungen besprochen werden. Beobachtungen allgemeiner Art, die bei dieser Ausführungsform der Oxydation, besonders was Schlammausscheidung, Angriff der Baumwolle und Verhalten der eingeschmolzenen Ölproben anbelangt, gemacht wurden, erwähne ich hier. Die Resultate der Oxydationen, welche die einzelnen Öle zeigten, werden erst am Ende des Kapitels mit den Resultaten anderer Dauererhitzungsmethoden verglichen.

Wie vorauszusehen war, zeigt sich vor allem, daß auch hier die ungünstigen Eigenschaften schlecht raffinierter, vorgebildeten Schlamm enthaltender, also schon anoxydierter Transformatoröle sehr bald deutlich in Erscheinung traten. Die Schlammausscheidungen begannen bei diesen Ölen verhältnismäßig schnell, vermehrten sich fortlaufend bis zum fünfundachtzigsten Tage, um dann in ihrer Gesamtmenge wieder abzunehmen (siehe Figuren 20c, d, e, f). Die Abnahme dieser Gesamtschlammengen ist jedoch nur eine scheinbare und beruht, wie bereits angedeutet, auf der nicht besser auszuführenden Art der Probe-



Figur 18. Versuchszelle, schematisch.

- Z = Stromzuleitung.
- D = Dach aus Karton,
- T = Traggestell aus Eisen,
- Th = Thermometer,
- O. N. = Öl-Niveau,
- G = Glasbecher,
- E = Eingeschmolzene Probe,
- H = Heizkörper,
- K = Kupferdrahtnetz,
- B = Baumwollfaden auf Glasgestell,
- F = Isolier-Filz.

*) Ich spreche an dieser Stelle Herrn Prof. Rüst von der Kantonalen Handelsschule in Zürich für die zur Verfügung gestellte Fadenzerreißmaschine meinen besten Dank aus.

Die Fadenzerreißmaschine ist von Henry Baer & Co Feinmechanische Werkstätten, Zürich, konstruiert.

entnahme. Wurden nach Beendigung der Versuche die an der Apparatur haftenden Schlammengen bestimmt und ebenfalls eingezeichnet, so stieg die Gesamtschlammmenge gleichwohl [siehe Kurve (I)]. Die Abnahme des Gehaltes an gelöstem Schlamm erfolgt, weil die Umwandlung dieser Oxydationsstufe in jene des ausgefallenen Schlammes rascher vor sich geht, als die Bildung neuen gelösten Schlammes aus schlammbildenden Verbindungen. Diese Erscheinung ist bei schlecht raffinierten oder bereits stark anoxydierten Ölen, welche bedeutende Mengen schon vorgebildeten Schlamm enthalten, nur bei sehr langsam fortschreitender Oxydation zu bemerken. Sie wurde, wie erwähnt, auch beobachtet beim 70stündigen Blasen des Öles No. 1 im Temperaturbereich von 90—120° (siehe Figur 6). Bemerkenswert ist, daß nach dieser Oxydation das Verhältnis von ausgefallenem Schlamm zu gelöstem Schlamm dasselbe war, wie bei der Dauererhitzung des Öles in der Versuchszelle nach 85 Tagen. Andere Öle zeigten beim Blasen die Abnahme des gelösten Schlammes nicht, da außer der Geschwindigkeit und der Dauer der Oxydation natürlich auch die Menge des vorgebildeten Schlammes dabei eine Rolle spielt. Bei den Ölen No. 2 (schlecht raffiniertes Paraffinbasisöl), sowie No. 8 und No. 9 (schlecht raffinierte Naphtenbasisöle) würde sich diese Erscheinung erst zeigen bei einem länger als 70 Stunden dauernden Blasen bei 90° oder bei kürzerer Blasdauer als 70 Stunden bei Temperaturen über 120°. Dasselbe ist für alle mit Fullererde gereinigten Öle zu sagen.

Aus dem Gesagten ist zu folgern, daß auch das Verhältnis von gelöstem Schlamm zu ungelöstem Schlamm bei verschiedenen rasch verlaufenden oder verschiedenen lange andauernden Oxydationsmethoden nicht immer dasselbe sein kann. Zudem kann, wie im folgenden Kapitel gezeigt werden wird, die Paraffinbasis eines Öles die Ausflockung des Schlammes begünstigen. So bemerkt man auch in Figur 20e und Figur 20f ein, im Verhältnis zu den gebildeten Schlammengen in anderen Ölen, rascheres Abfallen der Schlammkurven I und II, was auf die schlammausflockende Wirkung der Paraffinbasis dieses Öles zurückzuführen ist.

Hochraffinierte, sehr widerstandsfähige Naphtenbasisöle, wie sie bei diesen Dauererhitzungen in den Versuchszellen durch die Öle No. 10 und No. 11 vertreten sind (in Figur 20b ist der Oxydationsverlauf des hochraffinierten Öles No. 10 dargestellt), hatten sich während dieser Art der Erhitzung kaum verändert, was für ihre große Widerstandskraft gegen oxydative Einflüsse spricht. Die gebildete Menge vorerst nur gelöst bleibenden Schlammes war so gering, daß seine Menge nicht graphisch dargestellt werden konnte. Verseifbare Anteile waren in der mit Kupfer erhitzten Probe 0,40% vorhanden. Wie wir aus Tabelle 23 ersehen, war die Säurezahl derselben Probe 0,28. Verteerungszahl und Säurezahl nach einer Verteerungszahl-oxydation (siehe Tabellen 5 und 6) standen im Verhältnis 0,09:0,06. Dies zeigt uns, daß bei diesem widerstandsfähigen Öl nach den beiden ganz verschieden ausgeführten Oxydationsmethoden das Verhältnis von Verseifbarem : Säurezahl dasselbe ist. Die Säurezahlen des Öles No. 10, die in Figur 20b aufgezeichnet sind, sind dort stark überzeichnet.

Hätte die Erhitzung des Öles noch länger gedauert, so wäre die Veränderung und die Schlammbildung später jedoch auch stark aufgetreten, was an jetzt noch in Betrieb stehenden Proben bestätigt wurde. Dies zeigt, daß, wenn einmal die Widerstandskraft eines solchen Öles zu wirken aufhört, dadurch daß die sie bedingenden geringen Mengen harztartiger schwefelhaltiger Körper wexoxydiert wurden, sie große Mengen Schlamm liefern, auch wenn sie vor der Erhitzung mit Fullererde regeneriert wurden.

Das hochraffinierte Paraffinbasisöl No. 3 zeigte auch hier die entsprechenden Erscheinungen, wie nach den andern Oxydationsmethoden. Im Öl selbst bildete sich kein Schlamm (siehe Figur 19b), doch wurde dieses sehr stark sauer. Die Säurebildung trat bei der unter Anwesenheit von Kupfer erhitzten Probe fast sofort ein, während die ohne Kupfer oxydierte Probe einen Monat lang fast unverändert blieb, worauf jedoch die Säurebildung stark einsetzte (siehe Figur 20a). Beide Proben wiesen nach Beendigung der Erhitzung in den Versuchszellen fast den gleichen Säuregrad auf (siehe Tabelle 23).

Das Verhältnis von Säurezahl und Verseifbarem bei diesem Öl ist je nach der Art der Oxydation ein anderes, was aus folgender Zusammenstellung deutlich hervorgeht:

	Verseifbares:	Säurezahl:
Verteerungszahl-oxydation		
120°, 70 ^h , Sauerstoffstrom	8,49%	16,93
Dauererhitzung in der Versuchszelle, ohne Cu nach 4 Monaten bei 90°	41,19%	30,27
Dauererhitzung in der Versuchszelle, mit Cu nach 4 Monaten bei 90°	24,69%	25,89

Aus den Zahlen läßt sich schließen, daß je rascher die Oxydation verläuft, desto stärker die Oxydation zu niedermolekularen Säuren durch Spaltung der Moleküle vor sich geht.

Bei allen Proben war starke Viskositätszunahme festzustellen, wobei z. B. die mit Kupfer während 4 Monaten erhitzte Probe honigartig, fast fadenziehend geworden war; die Farbe war hellrotbraun, während die der anderen beiden Proben hellgelb war.

Außer der starken Säurebildung kann bei reinen Paraffinbasisölen die bereits im theoretischen Teil und im experimentellen Teil (Kapitel I, Abschnitt 5) erwähnte Bildung von Krusten vor sich gehen (siehe Figur 19a, Öl No. 3). Die Krusten sind schwarz, äußerst spröde und hart, so daß sie im Porzellanmörser nur mit größter Mühe zerkleinert werden können. Die Elementarzusammensetzung ist aus Tabelle 22 ersichtlich. Nach meinen Beobachtungen bilden sich diese Krusten nur an Stellen, wo stark saures Öl, Luft und Feuchtigkeit bei erhöhter Temperatur zusammenkommen. Vielleicht ist zu ihrer Bildung in größeren Mengen eine geringe Überhitzung des sauren Öles günstig, da sie sich bei diesen Dauererhitzungen ausschließlich am Heizkörper bildeten. Je rascher das Paraffinbasisöl sauer wurde, desto rascher erfolgt ihre Bildung, sie erfolgte also bei der mit Kupfer erhitzten Probe zuerst. Die Krusten waren jedoch etwa in halb so großer Menge, nach Beendigung der Dauererhitzung auch am Heizkörper der nicht mit Kupfer erhitzten Probe vorhanden.

Diese Produkte sind in keinem organischen Lösungsmittel löslich. Sie dürfen nach diesen

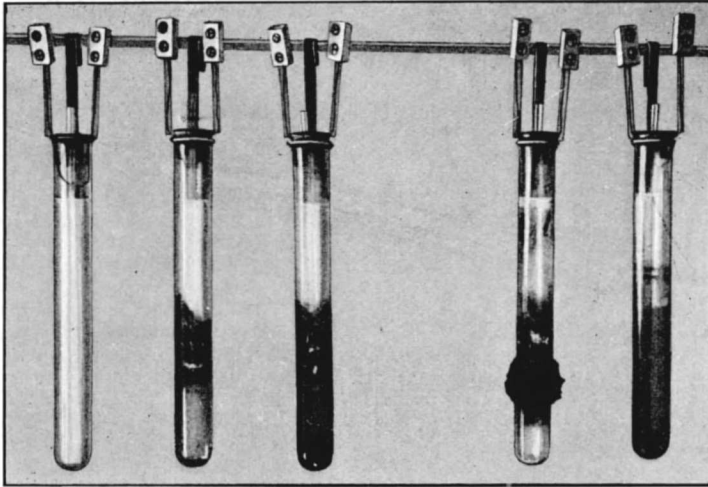
Eigenschaften wahrscheinlich als Karboide bezeichnet oder, nach ihrer Entstehung, als Polymerisations- und Kondensationsprodukte primär gebildeter öllöslicher Säuren angesprochen werden. Diese Säuren müssen wahrscheinlich auch eine ganz bestimmte Zusammensetzung und Konstitution haben, denn die Krusten bildeten sich z. B. nicht bei der Oxydation des Öles No. 7 innerhalb einer viermonatlichen Erhitzung, während sie nach Blasmethoden sowohl in Öl No. 3 als auch in Öl No. 7 und anderen von mir untersuchten reinen Paraffinbasisölen vorhanden waren.

Ich glaube nicht, daß sich solche Krusten in Transformatoren bilden können, da bei diesen der

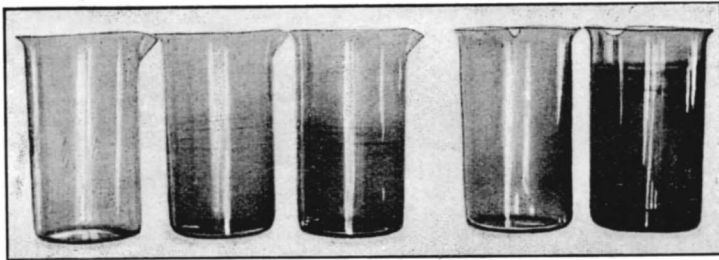
ganze heiße Kern sich unter dem Ölniveau befindet und weder direkt mit Luft noch mit größeren Mengen Feuchtigkeit in Berührung kommt.

Die Orte, an welchen sich die übrigen Schlämme und die Form, in welcher sie sich ausscheiden, sind bei Paraffin- und Naphtenbasisölen verschieden, was wir deutlich aus den Figuren 19a, b, c ersehen. Die zusammengehörenden Teile der die verschiedenen Öle enthaltenden Versuchszellen, wie Heizkörper, Glasbecher und Baumwollprobe, sind in diesen Figuren jeweils untereinander angeordnet.

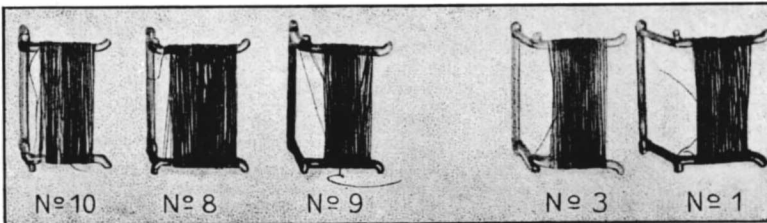
Der Umstand, daß schlecht raffinierte Paraffinbasisöle auf den bei der Oxydation entstehenden Schlamm zugleich ausflockend wirken, zeigt sich



Figur 19a. Heizkörper aus den Versuchszellen nach der Dauererhitzung. Ca. $\frac{1}{3}$ natürlicher Größe.



Figur 19b. Glasbecher der Versuchszellen nach der Dauererhitzung. Ca. $\frac{1}{5}$ natürlicher Größe.



Figur 19c. Mit Baumwollgarn bewickelte Glasröhmchen aus den Versuchszellen nach der Dauererhitzung. Ca. $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ natürlicher Größe (infolge etwas zu stark ausgeführter Retouche erscheinen die Baumwollproben aus den Ölen Nr. 10 und No. 3 zu dunkel, wahrheitsgetreu sind sie fast vollkommen weiß).

in der Art, daß z. B. sämtliche mit dem Öl No. 1 während der Oxydation in Berührung gekommenen Teile der Versuchszelle sehr gleichmäßig mit Schlamm überzogen waren. Dies war bei den Naphtenbasisölen No. 8 und No. 9 nicht zu beobachten. Bei diesen Ölen setzte sich der Schlamm besonders auf der Baumwollprobe und am Boden des Bechers ab.

Außerdem bildeten sich bei relativ schlecht raffinierten Naphtenbasisölen am Heizkörper sehr geringe, kaum wägbare Mengen schwarzer, glänzender Schuppen, die größtenteils nicht löslich waren in organischen Lösungsmitteln. Ihrem Aussehen nach zu urteilen, stehen sie jedoch in keiner Beziehung zu den bei gewissen reinen Paraffinbasisölen sich bildenden Krusten.

Bei hochraffinierten, widerstandsfähigen Naphtenbasisölen, z. B. No. 10, blieben nach dieser Dauererhitzung alle Teile der Versuchszellen vollständig rein. Es zeigte sich bei später nach dieser Art ausgeführten Erhitzungen, daß sie, auch wenn die Schlammbildung einmal stark begonnen hat, den Schlamm in heißem Zustande zum größten Teil gelöst enthielten, so daß das Öl, außer in den unteren kalten Schichten, vollständig klar blieb. Bei Unterbrechung des Versuchs, also beim vollständigen Abkühlen dieser Öle, trübten sie sich und der Schlamm fiel dann in bedeutenden Mengen als hellbraune Flocken aus, löste sich jedoch von neuem bei wieder eintretender Erwärmung. Während also Paraffinkohlenwasserstoffe ausfällend auf den gebildeten Schlamm wirken, erfolgt in heißen Naphtenbasisölen eher eine Lösung des Schlammes, wenigstens was die aus der Basis dieser Öle gebildeten Schlämme anbelangt. Der Schlamm aus schwefelhaltigen Verbindungen wird auch in Naphtenbasisölen rasch ausgeschieden, wie ich in Kapitel I Abschnitt 5 und 6 zeigte.

Bei der Untersuchung der Baumwolle hatte es sich vor allem gezeigt, daß sie innerhalb der 4 Monate nur dort ihre Festigkeit eingebüßt hatte, wo sie von heißem, saurem Öl umgeben war. Die Baumwollfäden rissen bei sämtlichen aus irgend einem Öl stammenden Proben nur in den jeweils am oberen Teil der Glasröhrchen sich befindenden Strecken des Fadens, während die im kalten Öl stehenden Teile der Fäden fast die ursprüngliche Festigkeit besaßen. Dies war sogar bei den beiden stark sauer gewordenen Proben des Öles No. 3 der Fall. Die Baumwolle war in der unteren Hälfte noch sehr fest, während die an der oberen Hälfte des Röhrchens kaum berührt werden durfte, um nicht zu zerfallen*). Die Abnahme der Zerreißfestigkeit der Baumwolle ging bei den beiden Proben parallel mit der Säurebildung (siehe Figur 20a).

Es hatte sich auch gezeigt, daß sich in den unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrten, während der gleichen Zeitdauer auf die gleichen Temperaturen erhitzten Proben die Baumwolle absolut nicht verändert hatte. Daraus darf geschlossen werden, daß weder das sauer werdende Öl allein, noch die Temperaturerhöhung allein innerhalb dieser Frist eine große beschädigende Wirkung auf die Baumwolle

*) Dasselbe beobachtete ich verschiedene Male an Transformatoren, welche längere Zeit in Betrieb gestanden hatten. An den oberen Wicklungen des Kernes war die Baumwolle äußerst mürbe und durch leichtes Berühren zu entfernen, während sie an den unteren Wicklungen noch die ursprüngliche Festigkeit besaß.

haben kann. Die beiden Faktoren müssen vereint wirken können, um die Baumwolle zu zerstören.

Sehr wahrscheinlich spielen die bei den rasch sauer werdenden Ölen in bedeutenden Mengen entstehenden Peroxyde die größte Rolle bei der Zerstörung der Baumwolle. Dies würde auch erklären, daß die Zerstörung in der Hitze stärker erfolgt als in der Kälte, da sich bekanntlich Peroxyde bei erhöhten Temperaturen rascher zersetzen unter Freigabe des atomaren Sauerstoffs. Es würde sich in diesem Falle also ebenfalls um eine Oxydation oder sog. Karbonisation der Baumwolle handeln. Da sich aber zweifellos aus den Peroxyden saure Körper bilden (siehe theoretischer Teil), so ist es verständlich, daß die Abnahme der Baumwollzerreißfestigkeit parallel mit der Säurezunahme geht, wenn wie hier die Versuchsbedingungen zur Beobachtung dieser Zusammenhänge günstig sind und letztere nicht durch andere Umstände, wie z. B. zu hohe Temperaturen, zu rasch verlaufende Oxydation oder zu lange Dauer der Einwirkung der Öle auf die Baumwolle, verwischt werden. Ich beobachtete unter dem Mikroskop, daß einzelne Baumwollfasern aus dem Öl No. 3 schwach gelblich geworden waren und sich zapfenzieherartig zusammengezogen hatten. Die Baumwolle aus den Ölen No. 10 und No. 11 war vollständig weiß geblieben, während jene aus schlammbildenden Ölen stark mit Schlamm besetzt und deshalb schwarz war.

Die beiden sehr widerstandsfähigen Naphtenbasisöle No. 10 und No. 11 hatten, da sie selbst fast unverändert waren, auch auf die Baumwolle fast keinen schädigenden Einfluß ausgeübt (siehe Figur 20b).

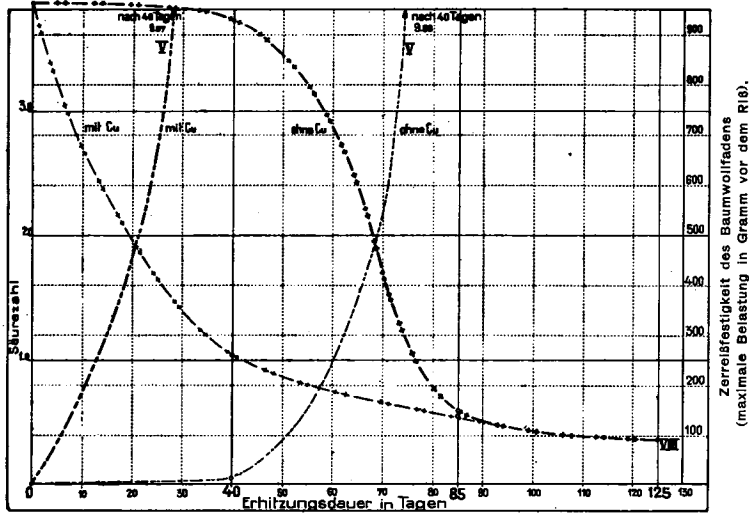
Aus der Abnahme der Zerreißfestigkeit der Baumwollproben aus den drei schlecht raffinierten schlammbildenden Ölen No. 1, No. 8 und No. 9 (siehe Figuren 20c, d, e) ist zu sehen, daß diese um so stärker erfolgte, je stärker das Öl angegriffen wurde. Die Unterschiede der Zerreißfestigkeit blieben sich während der ganzen Dauer der Versuche immer ungefähr gleich, doch ist zwischen dem 40sten und 85sten Tage eine starke Abnahme der Festigkeit zu bemerken, die bei allen drei Ölen ungefähr den gleichen Betrag annahm, so daß für das beste der drei Öle, für Öl No. 8, die Abnahme im Verhältnis zur Veränderung des Öles eine bedeutend größere war. Die Dauer der Einwirkung des sauren Öles auf die Baumwolle spielt demzufolge ebenfalls eine große Rolle, und zwar wird die Baumwolle auch in verhältnismäßig wenig schlammbildenden Ölen nach geraumer Zeit gleich stark angegriffen, wie in stark verschlammenden oder sauer werdenden Ölen im gleichen Zeitabschnitt.

Bei verschiedenen ausgeführten Oxydationsmethoden kann der Angriff der Baumwolle verschieden erfolgen, besonders was die Raschheit der Zerstörung derselben anbelangt. Dies hängt in hohem Maße von der Temperatur des Öles und der Geschwindigkeit seiner Veränderung ab. Aus diesem Grunde konstatiert z. B. Stäger⁵⁹ besonders anfangs eine starke Abnahme der Festigkeit, während sich bei meinen Versuchen diese erst nach ca. 40 Tagen einstellte. Eine Ausnahme machte, wie gezeigt, die Baumwollprobe aus dem mit Kupfer erhitzten Öl No. 3, da bei diesem Öl die Säurebildung sofort stark einsetzte.

⁵⁹ Helv. 6, 62 (1923)

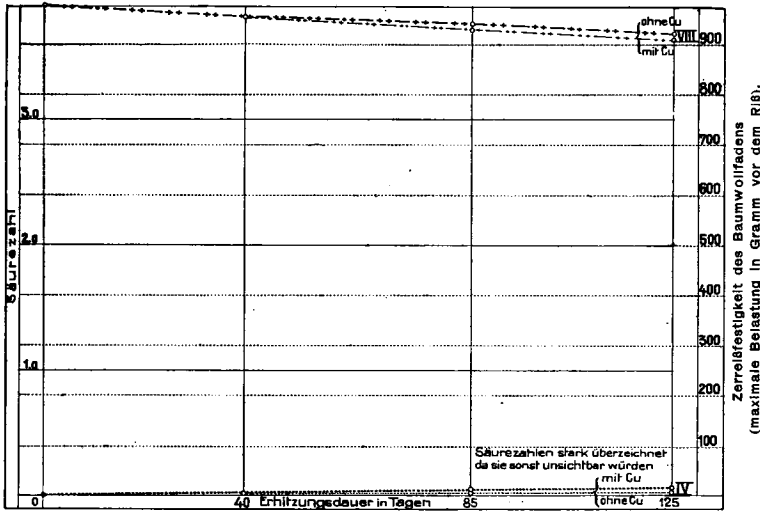
Tabelle 23. Verlauf und Resultate der Oxydation verschiedener Öle in den Versuchszellen.

Er- hitzungs- dauer in Tagen	Charakter der Öle	← Paraffinbasisöle →				← Naphtenbasisöle →					
		schlecht raffiniert		hoch raffiniert		schlecht raffiniert		hoch raffiniert			
		No. 1		No. 3		No. 8		No. 10			
		mit Cu	ohne Cu	mit Cu	ohne Cu	mit Cu	ohne Cu	mit Cu	ohne Cu	No. 11	
0 Tage	Vorgebildeter Schlamm %	1,04	1,04	0,00	0,00	0,45	0,45	0,604	0,604	0,00	0,00
40	Ausgefallener Schlamm %	Spur	Spur	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Fullerde-Extrakt %	1,38	1,20	0,00	0,00	0,65	0,60	1,55	1,55	0,00	0,25
	Gesamtgebildeter Schlamm %	1,38	1,20	0,00	0,00	0,65	0,60	1,55	1,55	0,00	0,25
85	Ausgefallener Schlamm %	0,12	0,04	0,00	0,00	Spur	0,00	Spur	Spur	0,00	0,00
	Fullerde-Extrakt %	1,65	1,40	0,00	0,00	0,86	0,66	2,14	1,95	Spur	0,30
	Gesamtgebildeter Schlamm %	1,77	1,44	0,00	0,00	0,86	0,66	2,42	1,95	Spur	0,30
125	Ausgefallener Schlamm %	0,22	0,09	0,00	0,00	Spur	0,00	0,52	0,04	0,00	0,00
	Fullerde-Extrakt %	1,08	1,05	0,00	0,00	0,79	0,74	1,64	1,51	Spur	0,50
	Gesamtgebildeter Schlamm %	1,30	1,14	0,00	0,00	0,79	0,74	2,16	1,55	Spur	0,50
0 Tage	Säure im angelieferten Öl (SZ)	0,06	0,06	0,00	0,00	0,03	0,03	0,06	0,06	0,00	0,00
40	Säure im filtrierten Öl (SZ)	0,19	0,10	0,07	0,06	0,19	0,06	0,35	0,15	0,00	0,05
	Säure im ausgefallenen Schlamm (SZ)	Spur	Spur	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Gesamtgebildete Säure (SZ)	0,19	0,10	0,07	0,06	0,19	0,06	0,35	0,15	0,00	0,05
85	Säure im filtrierten Öl (SZ)	0,30	0,19	28,89	9,88	0,30	0,12	0,78	0,28	0,15	0,09
	Säure im ausgefallenen Schlamm (SZ)	0,06	0,03	0,00	0,00	Spur	0,00	0,13	Spur	0,00	0,00
	Gesamtgebildete Säure (SZ)	0,36	0,22	28,89	9,88	0,30	0,12	0,91	0,28	0,15	0,09
125	Säure im filtrierten Öl (SZ)	0,45	0,33	30,27	25,89	0,45	0,30	0,89	0,48	0,28	0,21
	Säure im ausgefallenen Schlamm (SZ)	0,14	0,08	0,00	0,00	Spur	0,00	0,25	0,08	0,00	0,00
	Gesamtgebildete Säure (SZ)	0,59	0,41	30,27	25,89	0,45	0,30	1,14	0,56	0,28	0,21
	Zerreiße- festigkeit des Baumwollfadens (in Gramm Belastung vor dem Rib)	971	971	971	971	971	971	971	971	971	971
	Ursprüngliche Festigkeit										
	nach 40 Tagen	883	875	251	933	943	938	796	816	950	945
	nach 85 Tagen	280	331	145	150	486	546	138	141	930	670
	nach 125 Tagen	176	175	90	90	305	381	116	120	915	540



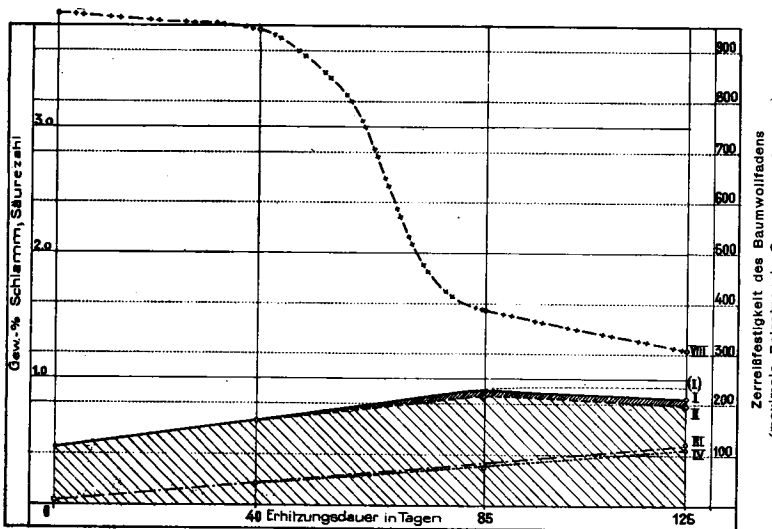
Figur 20a. Abnahme der Baumwollfestigkeit und Oxydationsercheinungen am hochraffinierten Paraffinbasisöl No. 3 nach der Dauererhitzung in den Versuchszellen (mit und ohne Kupfer).

Kurve V = Säure im filtrierten Öl.
 „ VIII = Zerreißfestigkeit der Baumwolle.



Figur 20b. Abnahme der Baumwollfestigkeit und Oxydationsercheinungen an dem hochraffinierten Naphtenbasisöl No. 10 nach der Dauererhitzung in den Versuchszellen (mit und ohne Kupfer).

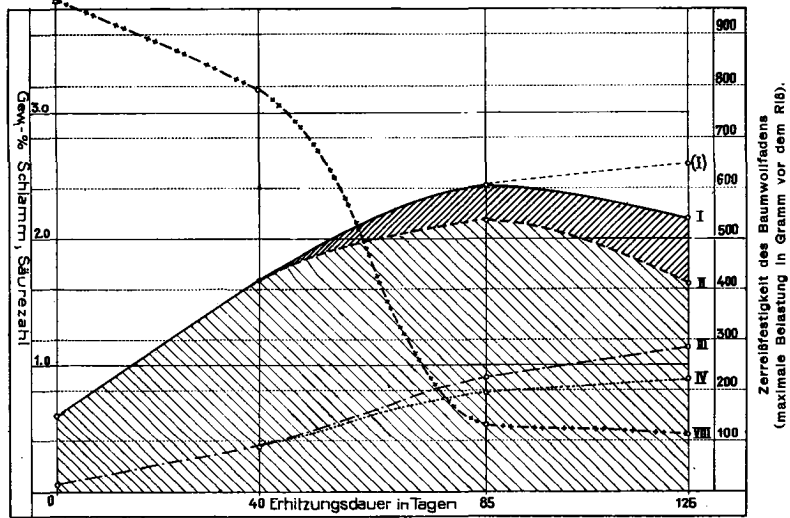
Kurve IV = Säure im gelösten Schlamm (oder Säure im filtrierten Öl).
 „ VIII = Zerreißfestigkeit der Baumwolle.



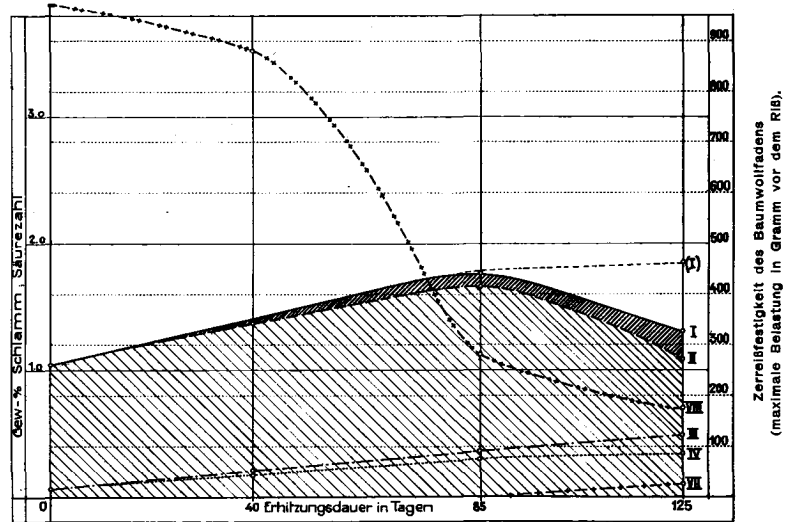
Figur 20c. Abnahme der Baumwollfestigkeit und Oxydationsercheinungen an Naphtenbasisöl No. 8 nach der Dauererhitzung in der Versuchszelle (mit Kupfer).

Kurve I = Gesamter Schlamm,
 „ II = Gelöster Schlamm, hell schraffiert,
 Differenz: Ausgefallener Schlamm dunkel schraffiert
 „ III = Säure im Gesamtschlamm,
 „ IV = Säure im gelösten Schlamm,
 Differenz: Säure im ausgefallenen Schlamm.
 „ VIII = Zerreißfestigkeit der Baumwolle.

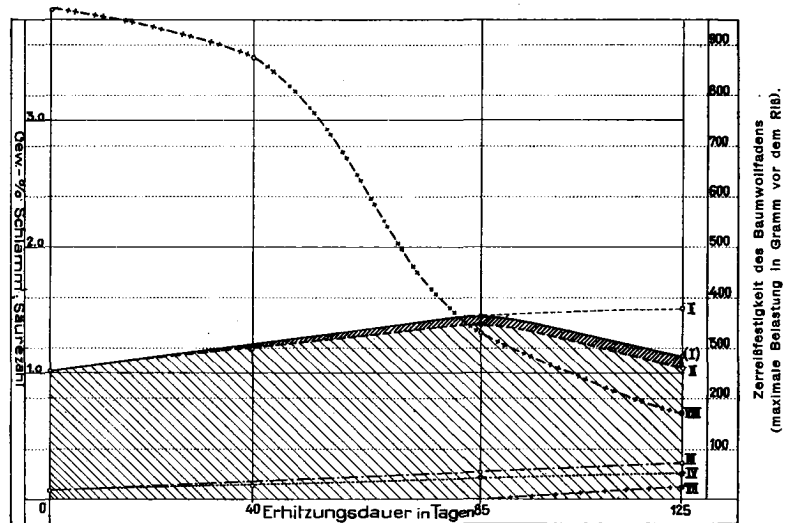
Figur 20d. Abnahme der Baumwollfestigkeit und Oxydationerscheinungen an Naphtenbasisöl No. 9 nach der Dauererhitzung in der Versuchszelle (mit Kupfer).



Figur 20e. Abnahme der Baumwollfestigkeit und Oxydationerscheinungen an Paraffinbasisöl No. 1 nach der Dauererhitzung in der Versuchszelle (mit Kupfer).



Figur 20f. Abnahme der Baumwollfestigkeit und Oxydationerscheinungen an Paraffinbasisöl No. 1 nach der Dauererhitzung in der Versuchszelle (ohne Kupfer).



- Kurven I = Gesamter Schlamm,
- „ II = Gelöster Schlamm, hell schraffiert.
- „ Differenz: Ausgefällener Schlamm, dunkel schraffiert.
- „ III = Säure im Gesamtschlamm,
- „ IV = Säure im gelösten Schlamm,
- „ Differenz: Säure im ausgefallenen Schlamm.
- „ VII = Säure im extrahierten Öl (durch Fullererde nicht extrahierbare Säure).
- „ VIII = Zerreißfestigkeit der Baumwolle.

Die mit Kupfer oder Kupfer und Baumwolle unter Stickstoffatmosphäre eingeschlossenen Ölproben veränderten sich sozusagen nicht. Die Baumwolle besaß ihre ursprüngliche Festigkeit. Bei einigen schon vor der Oxydation schwach sauren Ölen, wie z. B. Öl No. 1, war der Säuregrad desselben sogar etwas zurückgegangen. Gleichzeitig war das ursprünglich blanke Kupfer mit einer dünnen Kupferoxydschicht überzogen, woraus geschlossen werden darf, daß das Öl unter diesen Umständen Sauerstoff an Kupfer abgeben kann.

Die mit den einzelnen nach dieser Dauererhitzung in den Versuchszellen oxydierten Öle erhaltenen Resultate sind in Tabelle 23 zusammengestellt. Sie werden am Ende des Kapitels mit den Resultaten anderer Methoden verglichen.

2. Erhitzung der Öle in Kupferbechern. (Angelehnt an die BBC-Methode.)

Die während der Ausführung dieser Arbeit von Stäger⁶⁰ in den Mitteilungen der Firma Brown, Boveri & Co. A.-G., Baden, veröffentlichte Arbeit: „Über das Verhalten von Transformatorölen in der Wärme“, sowie eine Veröffentlichung desselben Autors: „Die Charakterisierung der Transformatoröle“⁶¹ enthalten den Vorschlag einer Prüfung von Transformatorölen nach folgender Methode:

„Ein Liter des Öles wird in einem Kupfergefäß, das vor dem Versuch mit Benzin und Benzol vorsichtig gereinigt wurde, unter Luftzutritt auf 112° C⁶² erhitzt. Die Schlamm-Bildung wird in Etappen verfolgt während 300 Stunden. Im Öl befinden sich drei mit Baumwollgarn $\frac{9}{16}$ bewickelte Kupferdorne. Nach 100, 200 und 300 Stunden wird nach tüchtigem Durchrühren des Öles in immer gleichbleibender Tiefe eine Probe in einem für diese Zwecke zur Verfügung stehenden Gläschen entnommen. Gleichzeitig wird je einer der drei Kupferdorne aus dem Öl herausgenommen und an dem aufgewickelten Baumwollfaden die Abnahme der Zerreißfestigkeit an 15 Zerreißproben festgestellt, um damit die Einwirkung des Oxydationsvorganges auf die Isoliermaterialien zu ermitteln. Zur gravimetrischen Bestimmung des Schlammes wird die entnommene Ölprobe 24 Stunden mit der doppelten Menge bei 50° C siedendem Benzin 24 Stunden stehen gelassen und nachher durch Weißsandfilter filtriert. Nach dem Auswaschen wird das Filter im Soxhlet-Apparat mit Chloroform extrahiert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels der Rückstand in Prozenten auf die entnommene Ölprobe berechnet.“

Im Materialprüfungslaboratorium der A.-G. Brown, Boveri & Co. wird diese Methode zur Begutachtung von Transformatorölen ausgeführt. Neuerdings ist sie auch vom Schweizerischen Elektrotechnischen Verein in etwas abgeänderter Form zur Prüfung von Transformatorölen vorgeschlagen worden. Stäger bemerkt, daß bei dieser Art der Prüfung man alle Reaktionsprodukte unter katalytischer Mitwirkung von Kupfer, also bei Bedingungen, wie sie im Betriebe vorkommen, unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Angriffs auf Baumwolle erhalte

„Außerdem sind im Kupfergefäß noch drei Reagenzgläser mit Expansionsaufsatz angebracht, die ebenfalls je einen Kupferdorn mit Baumwolle und Kupferspäne enthalten, so daß die Veränderung der Öle und der Angriff der Baumwolle unter Luftabschluß verfolgt werden kann (Transformatoren mit Expansionsgefäßen).“

Nicht um diese Arbeit nachzuprüfen, sondern lediglich, um die von mir untersuchten Öle nach einer ähnlich ausgeführten Oxydationsmethode zu

beobachten, habe ich diese BBC-Methode modifiziert nachgeahmt.

Da ich von den wenigsten Ölen mehr genügende Mengen zur Verfügung hatte, wurde eine ca. 10 mal kleinere Menge, 120 g Öl in Kupferbechern während 300 Stunden auf 112° erhitzt. Das Verhältnis von Höhe: Durchmesser dieser Kupferbecher war dasjenige für die Kupfergefäße der BBC-Methode vorgeschriebene, 2:1 resp. 10:5 cm. Die Kupferbecher bestanden aus getriebenem, stark, poliertem Kupferblech und wurden vor dem Einfüllen der Proben mit Benzol und Äther gewaschen. In jeden dieser Becher wurde ein aus starkem Kupferdraht hergestelltes und in senkrechter Richtung mit Baumwollgarn $\frac{9}{16}$ bewickeltes Rähmchen gestellt. Die in der Methode vorgeschriebenen Reagenzgläser mit Expansionsaufsatz wurden weggelassen, da sich bei den verschlossenen Proben in den Versuchszellen gezeigt hatte, daß sich Baumwolle und Öl unter vollständigem Luftabschluß während 4 Monaten bei 90° nicht ungünstig verändert hatten. Die mit den verschiedenen Ölen gefüllten Becher wurden in dem auf Figur 1 abgebildeten Ofen erhitzt. Die Löcher des Deckels wurden geöffnet und durch das mittlere Loch mittelst eines Metallrohres ein langsamer Luftstrom (2–3 Blasen pro Sekunde) auf den Boden des Ofens geleitet, um die in bedeutenden Mengen entstehenden, mit flüchtigen Säuren vermischten Öldämpfe aus dem Ofen zu entfernen und durch frische Luft zu ersetzen. Die Becher waren im Abstand von 5 cm sternförmig um das Luftleitungsrohr aufgestellt, so daß die frische Luft an allen Ölproben in gleicher Weise vorbeistreichen konnte

Um einen Vergleich mit den anderen von mir aufgeführten Oxydationen besser zu ermöglichen, wurden in den nach 100, 200 und 300 Stunden entnommenen und 24 Stunden stehen gebliebenen Proben ausgefallener Schlamm und benzinunlöslicher Schlamm getrennt bestimmt. Außerdem wurde das filtrierte Öl jeweils titriert, sowie am Schluß der Oxydation die Menge benzinlöslichen Schlammes durch Extraktion mit Fullererde bestimmt.

Wie vorauszusehen war, verlief die Oxydation der Öle auf die beschriebene Art bedeutend rascher als nach der wirklichen BBC-Methode. Der Grund ist, daß die Berührungsfläche von heißem Öl und Luft im Verhältnis zur gesamten Ölmenge eine viel größere ist als bei der BBC-Methode. Außerdem ist das Mißverhältnis von Öl und Kupfer im Vergleich zu den Bedingungen im Transformator ein noch viel ausgeprägteres als bei der BBC-Methode.

Auf dieses Mißverhältnis bei der BBC-Methode haben schon v. Heyden und Typke⁶³ sowohl als auch Snyder⁶⁴ aufmerksam gemacht.

Die große Schlamm-Bildung, besonders bei schlecht raffinierten Naphtenbasisölen, ist zur Hauptsache der großen Kupferoberfläche zuzuschreiben, was besonders aus Tabelle 25 hervorgeht, in welcher die Schlamm-Bildung dreier Proben des Öles No. 8 verglichen ist nach 100stündiger Erhitzung desselben bei 112° an der Luft. Es wurde dazu absichtlich ein ziemlich schlechtes Öl angewandt, um die Erscheinungen deutlich zeigen zu können. Eine Ölprobe befand sich in einem der beschriebenen Kupferbecher, eine zweite Probe von 120 g wurde in einem Jenaer Glasbecher von denselben Dimensionen wie die Kupferbecher in Gegenwart eines dünnen Kupferbleches erhitzt, dessen Größe so berechnet wurde, daß das Verhältnis von Öl und Kupferoberfläche dasselbe wie bei der BBC-Methode war. Auch die Grenzlinie zwischen Luft, Öl und Kupfer besaß die berechnete Länge. Die dritte Probe wurde in einem Jenaer Glasbecher von gleichen Dimensionen ohne Kupferzusatz erhitzt.

Die in der Tabelle eingetragenen Zahlen bedürfen keiner weiteren Erklärung.

Die Gesamtschlammmenge und deshalb auch der mit Benzin gesamt-fällbare Schlamm wächst jedoch

⁶⁰ BBC-Mitteilungen 9, 159 (1922).

⁶¹ Helv. 6, 62 (1923).

⁶² 112° C ist, laut Normalien des Vereins deutscher Elektrotechniker, die für Transformatoren zulässige Maximaltemperatur.

⁶³ Petroleum 20, No. 21, Seite 1035 (1924).

⁶⁴ Als Sonderabdruck veröffentlichter Vortrag, gehalten an der 27sten Versammlung der American Society for Testing Materials, 1315 Spruce-Street, Philadelphia.

Tabelle 24. Verlauf und Resultate der Oxydation verschiedener Öle in den Kupferbechern (angelehnt an die BBC-Methode).

Charakter der Öle	← Paraffinbasisöle →					← Naphtenbasisöle →				
	schlecht raffiniert					hoch raffiniert				
	No. 1	No. 1 a	No. 2	No. 4	No. 8	No. 8 a	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12
Bezeichnung der Öle	No. 1	No. 1 a	No. 2	No. 4	No. 8	No. 8 a	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12
Probe nach 100 h	Säure im filtrierten Öl (SZ)	0,77	0,90	1,09	1,19	1,07	0,80	0,89	0,80	0,65
	Ausgefallener Schlamm %	0,93	0,61	0,45	0,00	0,16	0,22	0,23	0,22	0,18
	Benzinfällbarer Schlamm %	0,05	0,05	0,14	0,00	0,15	0,19	0,15	0,00	0,00
	Gesamt-fällbarer Schlamm %	0,98	0,66	0,59	0,00	0,31	0,41	0,38	0,22	0,18
Probe nach 200 h	Säure im filtrierten Öl (SZ)	1,63	1,13	1,89	3,06	2,11	1,43	1,81	1,22	1,16
	Ausgefallener Schlamm %	2,48	1,26	1,57	0,13	1,24	0,69	1,27	0,51	0,60
	Benzinfällbarer Schlamm %	0,28	0,15	0,59	0,00	0,67	0,32	0,72	0,00	0,11
	Gesamt-fällbarer Schlamm %	2,76	1,41	2,16	0,13	1,91	1,01	1,99	0,51	0,68
Probe nach 300 h	Säure im filtrierten Öl (SZ)	2,46	1,62	2,97	3,65	3,41	2,23	3,41	1,48	1,66
	Ausgefallener Schlamm %	4,46	2,75	3,49	0,38	2,75	3,66	7,58	0,60	0,76
	Benzinfällbarer Schlamm %	0,28	0,15	0,72	0,00	1,05	0,39	1,14	0,00	0,13
	Gesamt-fällbarer Schlamm %	4,74	2,90	4,21	0,38	3,80	4,05	8,72	0,60	0,70
	Fullerde-Extrakt %	3,94	—	4,17	0,00	3,90	3,73	4,22	2,33	2,90
Gesamt-schlamm %	8,68	—	8,38	0,38	7,70	7,78	12,94	2,93	3,60	3,84
ZerreiBfestigkeit des Baumwollfadens (in Gramm Belastung vor dem ReiB)	Ursprüngliche Festigkeit nach 100 Stunden	971	971	971	971	971	971	971	971	971
	nach 200 Stunden	686	740	710	530	650	656	613	600	623
	nach 300 Stunden	520	540	640	410	580	500	490	510	490
	nach 300 Stunden	480	490	560	320	420	450	470	390	380

Tabelle 25. Einfluß der Kupferoberfläche auf den Verlauf der Oxydation bei Dauererwärmungen.

Öl No. 8 Probe nach 100 Stunden	Kupferbecher, zehnmal kleiner als Kupferkessel bei der BBC-Methode, entsprechende Dimen- sionen, Inhalt 120 g Öl	Jenaer Glasbecher, gleiche Dimensionen wie Kupferbecher, Inhalt 120 g Öl. Nach BBC-Methode be- rechnete Menge Kupfer als Kupferblech zu- gesetzt	Jenaer Glasbecher, gleiche Dimensionen wie Kupferbecher, Inhalt 120 g Öl, ohne Kupfer erhitzt
Aussehen des Öles nach der Erhitzung	dunkelbraun, trübe	ziemlich dunkelbraun, trübe	hellbraun, klar
Säure im filtrierten Öl .	1,07	0,80	0,21
Ausgefallener Schlamm .	0,16 %	0,16 %	0,00 %
Benzinfallbarer Schlamm	0,15 %	0,07 %	0,00 %
Gesamtfällbarer Schlamm	0,31 %	0,23 %	0,00 %

nach weiterem 200stündigem Erhitzen sehr stark, was in der Tabelle 25 aus dem in großen Mengen vorhandenen benzinfallbaren Schlamm vorauszu-
sehen ist und durch Tabelle 24 und Figur 21 be-
stätigt wird. Ein weiterer Beweis für die sehr
starke Oxydation ist der, daß sogar die sehr wider-
standsfähigen Öle No. 11, No. 12 und No. 13 bereits
nach 100 Stunden benzinfallbaren Schlamm ge-
bildet hatten (siehe Tabelle 24).

Die Baumwollproben zeigten bei allen erhitzten
Ölen wie bei der BBC-Methode selbst anfangs
starke Abnahme der Zerreißfestigkeit. Auch hier
war kein Parallelgehen der Zerreißfestigkeit mit
der Säurezahl oder Schlammbildung festzustellen,
was jedoch bei den Erhitzungen in den Versuchs-
zellen der Fall war und wahrscheinlich auch im
Transformator bei gleichen Temperaturen der Fall
sein würde. Die Fäden rissen nicht wie diejenigen
aus den Versuchszellen immer an derselben Stelle,
sondern sie waren überall in gleichem Maße
schwächer geworden, da das Öl überall dieselbe
Temperatur hatte.

Die einzelnen Resultate dieser Versuchsreihe sind
in der vergleichenden Besprechung aller aus-
geführten Oxydationsmethoden näher beleuchtet.

3. Erhitzung der Öle in Glasbechern bei 140° C. während 168 Stunden.

Auf Grund eines Vorschlages des Obergeringieurs
der Materialprüfungsanstalt des Schweizerischen
Elektrotechnischen Vereins wurden die in folgendem
beschriebenen Oxydationsversuche durchgeführt.

Die Absicht des genannten Vereins war, eine
neue praktische Transformatorölpfungsmethode
einzuführen, die auf einer Dauererhitzung der zu
prüfenden Öle an der Luft in Gegenwart von
Kupfer beruhen sollte. Der Vorschlag war an-
gelehnt an die Arbeiten von Stäger und an die
zur Prüfung von Ölen von der Union des Syndicats
de l'Electricité⁸⁵ aufgestellten Vorschriften.

Nach diesen Vorschriften werden je 10—12 g des zu
prüfenden Öles in einem Reagenzglas von 15 mm Durchmesser,
das in einem Gestell befestigt ist, in einem Ölbad von 150 C

⁸⁵ Cahier des charges pour la fourniture des Huiles de
Transformateurs, Paris (1920).

während 5, 50 und 185 Stunden erhitzt. Nach Ablauf dieser
Zeiten wird je ein Reagenzglas herausgenommen und zur
Bestimmung des Schlammes das Öl filtriert und mit Benzin
(0,75) ausgewaschen und das Weißbandfilter mit Rückstand
im Soxhlet-Apparat mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Der
Rückstand wird, nach dem Abdestillieren des Extraktions-
mittels, in einer Platinschale gewogen.

Der Vorschlag hatte den Grundgedanken, die
Prüfung mit wenig Öl so zu gestalten, daß sie
leicht auch ohne Chemiker auszuführen wäre.

Er lautete:

Erhitzung des Öles auf 140° mit Kupfer,
Dauer der Erhitzung 168 Stunden (1 Woche).

Wenn möglich sollte die chemische Untersuchung
der oxydierten Proben nur auf einer Titration des
Öles samt Schlamm beruhen.

Als Gefäß wählte ich einen Jenaer Glasbecher mit Ausguß
von 35 mm Durchmesser und 80 mm Höhe. Die Ölmenge
betrug 50 g. Aufrecht im Glasbecher, auf einem Kupfering,
stand eine 5 cm lange aus 2 mm dickem blankem Kupferdraht
gewickelte Kupferspirale von 1 cm Durchmesser. Das gerade
Drahtende stand ca. 5 cm aus dem Öl heraus. Die Kupfer-
spirale wurde jeweils vor Gebrauch ausgeglüht und in Methyl-
alkohol reduziert. Die Proben wurden im Thermostaten
(Figur 1) erhitzt. Auch hier wurden die Löcher des Deckels
geöffnet, jedoch keine Luft in den Ofen geleitet. Die Glas-
becher standen während der Oxydation auf gleicher Höhe
und gleichmäßig im Thermostaten verteilt. Da bei der hohen
Temperatur sich eine sehr starke Verdampfung bemerkbar
machte, wurden die Ölproben nach der Oxydation und nach
24stündigem Stehenlassen zuerst gewogen und der Ver-
dampfungsverlust festgestellt (siehe Tabelle 26). Dann wurden
die Proben sehr gut durchgeführt und nach Vorschlag 10 g
Öl samt Schlamm titriert. Um noch einige andere Anhalts-
punkte über den Verlauf der Oxydation zu erhalten, gleich-
zeitig aber nicht allzusehr von der vorgeschlagenen Einfach-
heit abzuweichen, wurde der Rest der Probe filtriert, die
Menge des ausgefallenen Schlammes auf die übliche Weise
festgestellt und das filtrierte Öl abermals titriert.

Schon während dem Verlauf der Oxydation zeigte
es sich, daß diese einen sehr starken Angriff des
Öles bedeutet. Alle Proben außer Öl No. 4 waren
sehr dunkel, undurchsichtig, trübe, und von bloßem
Auge war kaum ein Unterschied in der Qualität
festzustellen.

Es zeigte sich, daß bei dieser Erhitzung die Größe
des Verdampfungsverlustes bei allen schlamm-
bildenden Ölen im großen ganzen ungefähr der-
selbe war und nicht ganz parallel mit dem Gehalt
an leichtflüchtigen Bestandteilen ging (vergleiche
Tabelle 5, Siedeanalyse). Öl No. 4 ist wiederum
ausgenommen, da es als hochraffiniertes englisches

Tabelle 26. Dauererhitzung von 50 g Öl in Jenaer Glasbechern bei 140° C, 168 Stunden, mit Kupferspirale.

Charakter der Öle	← Paraffinbasisöle →				← Naphtenbasisöle →					
	schlecht raffiniert			hochraffiniert	schlecht raffiniert			hochraffiniert		
	No. 1	No. 1 a	No. 2	No. 4	No. 8	No. 8 a	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12
Verdampfungsverlust %	16,12	17,26	23,23	9,68	21,20	18,38	21,54	18,41	19,76	21,28
Säure in Öl + Schlamm	2,27	2,49	2,37	2,43	2,97	2,32	2,85	2,94	2,43	2,32
Säure im filtrierten Öl	1,54	1,80	1,57	2,32	2,02	1,78	2,01	2,37	1,46	1,28
Ausgefallener Schlamm %	4,34	3,14	4,15	0,12	2,93	2,46	4,16	1,66	1,56	1,91

Transformatoröl mit Paraffinbasis die I. Fraktion nicht enthält und deshalb den geringsten Verdampfungsverlust aufweist.

Aus Tabelle 26 ersieht man, daß Öl + Schlamm titriert und die Säurezahl bestimmt nach dieser Oxydationsmethode kein Bild gibt von der Qualität eines Öles. Nach dem Filtrieren des Öles und darauffolgender Titration ist dies ebenfalls kaum der Fall. Auf Grund der üblichen quantitativen Schlammbestimmung wäre die Begutachtung schon eher möglich, da widerstandsfähige, hochraffinierte Öle, wie No. 10, No. 11 und No. 12, die geringsten Mengen Schlamm ergaben. In diese Klasse der widerstandsfähigen Öle würde jedoch unter Umständen, von einem Nichtfachmann beurteilt, auch Öl No. 4 gelangen, trotzdem dieses von ganz anderer Zusammensetzung ist, als die erwähnten hochraffinierten Naphtenbasisöle. Diese letzteren würden also mit der Zeit auch größere Mengen Schlamm liefern, während das bei Öl No. 4 nicht der Fall sein würde.

Mit der Schlammbestimmung wäre auch die Einfachheit der Prüfungsmethode nicht beibehalten, weshalb sie auch von der Normalienkommission des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins fallen gelassen wurde.

Auch die Resultate dieser Erhitzungsversuche sind weiter unten mit denen der anderen Methoden verglichen.

4. Erhitzung der Öle in Glasbechern bei 120° C während 168 Stunden.

Die großen Verdampfungsverluste, die die Öle nach der eben beschriebenen Methode zeigten, veranlaßten mich, die Prüfung einiger typischer Öle auch bei 120° auf die gleiche Art durchzuführen.

Die im Thermostaten erhitzten Proben wurden nach dem Erkalten und nach dem 24stündigen Stehenlassen filtriert, das Öl titriert und der Schlamm quantitativ gravimetrisch auf die übliche Art bestimmt. Um den Vergleich mit den Verteerungszahlen, deren Ausführung bei gleicher Temperatur geschieht, zu ermöglichen, wurde schon nach Verlauf von 70 Stunden eine Probe entnommen und auf die beschriebene Art untersucht.

Es zeigte sich, daß die Oxydation von 50 g Öl bei 70stündiger Erhitzung an der Luft bei 120° mit Kupferzusatz bedeutend weiter fortgeschritten war als nach der Ausführung der Verteerungszahl. Dies war vorauszusehen und ist nur der Wirkung des Kupfers zuzuschreiben, da ja die Sauerstoffzufuhr durch Luft eine weit beschränktere ist als beim Blasen des Öles im Sauerstoffstrom.

Die Unterschiede zwischen den einzelnen Ölen nach dieser Erhitzungsmethode sind, was die Schlammbildung anbelangt, deutlich (siehe Tabelle 27), während auch hier die Säurezahlen der filtrierten Öle kein Bild der Verschlammungsmöglichkeiten geben.

Tabelle 27. Dauererhitzung in Jenaer Glasbechern bei 120° C, 70 und 168 Stunden, mit Kupferspirale.

Charakter der Öle		← Paraffinbasisöle →			← Naphtenbasisöle →		
		schlecht raffiniert	hochraffiniert		schlecht raffiniert	hochraffiniert	
			No. 1	No. 5		No. 7	No. 8
nach 70 Stunden	Säure im filtrierten Öl	0,68	0,89	0,36%	1,08	0,74	0,76
	Ausgefallener Schlamm	0,52%	0,00%	0,00%	0,47%	0,09%	0,14%
nach 168 Stunden	Säure im filtrierten Öl	1,34	2,37	1,19	1,92	2,52	2,12
	Ausgefallener Schlamm	2,64%	0,09%	0,00%	2,29%	1,77%	1,38%

Auch aus diesen Resultaten ist zu ersehen, daß die chemische Untersuchung von auf irgend eine Art und Weise oxydierten Ölproben nicht zu unvollständig geschehen darf, um eine richtige Qualifikation der Öle zu gewährleisten.

Außer der Verteerungszahl und der BBC-Methode sowie der Sludge-Test-Methode wird diese Dauererhitzung von 50 g Öl unter den beschriebenen Bedingungen heute noch an der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe ausgeführt mit der einzigen Abänderung, daß die Erhitzung nicht im Thermostaten geschieht, also nicht in einem mehr oder weniger geschlossenen Schrank, sondern in einem mit Gas geheizten offenen Luftbade. Es hatte sich, wie erwähnt, gezeigt, daß besonders wenn eine größere Anzahl zu prüfender Ölproben in einem geschlossenen Thermostaten oxydiert wurden, Unstimmigkeiten auftreten konnten, die keine reproduzierbaren Zahlenresultate zur Folge hatten. Diesem Umstand ist jedoch durch die Erhitzung im offenen Luftbad abgeholfen worden.

5. Vergleich der bei den einzelnen Prüfungsmethoden erhaltenen Resultate.

In Figur 21 sind die wichtigsten Resultate einiger charakteristischer Vertreter der verschieden ausgeführten Oxydationsmethoden graphisch aufgetragen. Die aufgezeichneten Kurven verbinden die Ergebnisse gleich ausgeführter Schlammbestimmungen; sie stellen dar:

- Kurve A: Sludge-Zahlen.
- „ B: Verteerungszahlen.
- „ C: Erhitzung in Kupferbechern während 300^h bei 112° C (ausgefallener Schlamm + benzinfällbarer Schlamm).
- „ D: Erhitzung in den Versuchszellen (gesamtgebildeter Schlamm nach 85 Tagen, mit Kupfer).
- „ E: Erhitzung in Glasbechern bei 140° (ausgefallener Schlamm).

Außerdem sind die Kurven für die Abnahme der Zerreißfestigkeit der Baumwollproben eingezeichnet:

- Kurve F: Zerreißfestigkeiten (in Gramm Belastung vor dem Reiß) der Baumwollproben aus den Versuchszellen nach 125 Tagen, mit Kupfer.
- „ G: Zerreißfestigkeiten (in Gramm Belastung vor dem Reiß) der Baumwollproben aus den Versuchszellen nach 40 Tagen, mit Kupfer.
- „ H: Zerreißfestigkeiten (in Gramm Belastung vor dem Reiß) der Baumwollproben aus den Kupferbechern nach 100 Stunden.
- „ I: Zerreißfestigkeiten (in Gramm Belastung vor dem Reiß) der Baumwollproben aus den Kupferbechern nach 300 Stunden.

Wie man bemerkt, sind nicht bei allen 12 Ölen sämtliche Bestimmungen ausgeführt worden, und zwar deshalb, weil ich nicht von allen Ölen genügende Mengen zur Verfügung hatte. Es ist jedoch von allen den vier Gruppen, nämlich

der schlecht raffinierten Paraffinbasisöle,
der hochraffinierten Paraffinbasisöle,
der schlecht raffinierten Naphtenbasisöle und
der hochraffinierten Naphtenbasisöle
mindestens ein Vertreter nach irgend einer der angeführten Methoden untersucht worden und in der

Tabelle eingetragen. Wo die Bestimmungen jeweils ausgeführt werden konnten, da sind die Schnittpunkte der Kurven mit den Ordinaten mit einem Kreis bezeichnet, im anderen Falle nicht.

Wie aus den Tabellen 25, 26 und 27 hervorgeht, geben im allgemeinen die Schlammbestimmungen ein deutlicheres, wenn auch nicht vollkommenes Bild über die Unterschiede in der Oxydierbarkeit verschiedener Öle, als die Säurezahlen der filtrierten oder unfiltrierten Öle. Dies besonders dann, wenn die Oxydationsmethoden kräftiger Art sind. Der Grund ist der, daß in diesem Falle bei allen schlammbildenden Ölen relativ rasch die maximale Menge der im Öle löslichen schlammartigen und sauer reagierenden Produkte gebildet wird, wie aus Tabelle 26 besonders deutlich ersichtlich ist. Eine Ausnahme von dieser Regel macht wiederum Öl No. 4 als hochraffiniertes Paraffinbasisöl. Außer der Verteerungszahl sind auf Figur 21 deshalb ausschließlich die Resultate der Schlammbestimmungen nach den verschiedenen Oxydationsmethoden eingetragen. Wir sehen auf den ersten Blick, daß die verschiedenen Kurven im großen ganzen bei den verschiedenen Bestimmungsarten ähnlichen Verlauf nehmen. Dies trifft nur bei ganz extremen Fällen nicht zu (es sind die hochraffinierten Paraffinbasisöle No. 3 und 4), doch lassen sich diese Gegensätzlichkeiten einwandfrei deuten, wenn der Charakter der betreffenden Öle berücksichtigt wird. Ähnlich zusammengesetzte Öle liefern sehr nahe beieinanderliegende Resultate, wenn sie nach gleichartigen Methoden untersucht werden, kleine Verschiebungen machen sich indessen doch bemerkbar. So sind solche z. B. bei den drei hochraffinierten, sehr widerstandsfähigen Naphtenbasisölen nach einer Sludge-Test-Methode und einer Erhitzung in den Kupferbechern bei 112° zu beobachten. Dasselbe ist der Fall bei den drei wenig raffinierten Paraffinbasisölen No. 1, No. 1a und No. 2 nach einer Oxydation in den Kupferbechern bei 112° und einer Oxydation in den Jenaer Glasbechern bei 140° unter Anwesenheit von Kupfer.

Wenn bei ein und derselben Methode nach verschiedenen Zeitabschnitten Ölproben entnommen werden und der Stand der Oxydation geprüft wird, so können sich bei verschiedenen Ölen ebenfalls Verschiebungen der Resultate zeigen, so daß das eine Mal dieses, das andere Mal jenes Öl als das widerstandsfähigere bezeichnet werden muß. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich darin, daß der Einfluß des Kupfers bei der Oxydation des Öles je nach dessen Zusammensetzung ein stärkerer oder schwächerer ist, besonders dann, wenn die Oxydation während längerer Zeit durchgeführt wird. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, daß z. B. das Öl No. 9, ein schlecht raffiniertes Naphtenbasisöl, nach der 300stündigen Erhitzung im Kupferbecher bei 112° eine sehr große Schlammbildung zeigt. Die auf die Dauer starke Wirkung des Kupfers scheint also besonders bei schlecht raffinierten Naphtenbasisölen einzutreten; bei unraffinierten Paraffinbasisölen (z. B. No. 1) zeigt sie sich lange nicht so stark. Bei Oxydationsmethoden von kurzer Dauer, aber kräftiger Oxydationswirkung wie z. B. bei der Sludge-Test-Methode oder bei der Erhitzung der Öle an der Luft in Glasbechern bei 140° während 168 Stunden, scheint das Kupfer noch nicht so stark zu wirken, wie bei der 300stündigen Er-

hitzung. Die Dauer eines Versuches spielt also bei solchen Oxydationsversuchen und bei der Verwertung der erhaltenen Resultate auch eine bedeutende Rolle. Das schlecht raffinierte Paraffinbasisöl No. 1 erscheint bei der kurzen Verteerungszahl-Methode als das schlechteste, währenddem bei der Dauerprüfungsmethode die schlecht raffinierten Naphtenbasisöle sich ungünstiger verhalten. Die stärkere Angreifbarkeit unter dem Einfluß des Kupfers und längerer Zeitdauer ist auf die schlammbildenden cyklischen Kohlenwasserstoffe zurückzuführen, die relativ spät angegriffen werden. Daß dabei wirklich die Zeitdauer eine große Rolle spielt, erkennen wir auch daraus, daß das schlecht raffinierte Paraffinbasisöl No. 1 bei der Erhitzung im Kupferbecher in bezug auf Schlammbildung erst zwischen der 200sten und 300sten Stunde vom schlecht raffinierten Naphtenbasisöl No. 9 überholt wird (siehe Tabelle 24). Ganz analoge Erscheinungen zeigen sich beim Vergleich der Schlammbildungen der genannten Öle nach einer Dauererwärmung in den Versuchszellen (vergleiche die Figuren 20d und 20e). Die dem Öl No. 9 zugehörige Kurve I (Gesamtschlamm) verläuft steiler als die Kurve I des Öles No. 1. Auch beim Naphtenbasisöl No. 8 tritt erst bei längerem Erhitzen des Öles mit Kupfer viel Schlamm auf. Es muß hier jedoch berücksichtigt werden, daß dieses Öl raffiniert und deshalb überhaupt widerstandsfähiger ist als die erwähnten Öle. Aus diesen Darlegungen geht zweifellos hervor, daß man bei der Vergleichung der nach verschiedenen Oxydationsmethoden an verschiedenen Ölen erhaltenen Resultate zur Beurteilung ihrer Güte sein Augenmerk nicht allein auf die absoluten Zahlen, sondern ganz besonders auch auf das Verhältnis zwischen den verschiedenen Werten richten muß.

In der von Stäger veröffentlichten Arbeit verlaufen die nach der Sludge-Test-Methode und nach der BBC-Methode bei verschiedenen Ölen erhaltenen Zahlenwerte fast parallel. Aus den von ihm mitgeteilten Zahlen zur Charakterisierung der Öle ist zu schließen, daß er vorwiegend schlammbildende Öle verwendete. Nun haben aber die Versuche gezeigt, daß solche Öle sich bei allen starken Oxydationsmethoden hinsichtlich Schlammbildung ähnlich verhalten. Die von Stäger mitgeteilten Zahlen sind also verständlich.

Ich kann der von Stäger gemachten Äußerung, daß bei der Sludge-Zahl-Bestimmung im Gegensatz zur BBC-Methode die Reaktionsprodukte ganz andere Zusammensetzung haben als diejenigen, die im Transformator entstehen können, nicht in vollem Umfange zustimmen. Aus meiner Tabelle 22 ist z. B. ersichtlich, daß der Schlamm 9, welcher beim Erhitzen des Öles No. 1 im Kupferbecher an der Luft entstand, fast genau die gleiche Zusammensetzung und Säurezahl aufweist, wie der aus dem gleichen Öl bei der Sludge-Test-Bestimmung erhaltene Schlamm 6. Es können bei der Sludge-Test-Bestimmung infolge der bei hoher Temperatur ausgeführten Oxydation größere Mengen flüchtiger und niederer Säuren aus den Kohlenwasserstoffen und anderen auch schlammbildenden organischen Verbindungen abgespalten werden, der zu gleicher Zeit entstehende Schlamm ist aber kaum wesentlich anderer Zusammensetzung als der bei Transformatoren und bei der BBC-Methode entstehende Schlamm.

In Figur 21 sehen wir, daß sich die Resultate der Sludge-Test-Bestimmungen nicht bei allen Ölen mit den Resultaten, welche die 300stündige Erhitzung in Kupferbechern ergab, decken. Dies ist teils darauf zurückzuführen, daß diese von mir nachgeahmte BBC-Methode aus erwähnten Gründen einen viel stärkeren Angriff zur Folge hat (siehe Tabelle 25) als dies nach der richtigen BBC-Methode und der Sludge-Test-Methode der Fall ist.

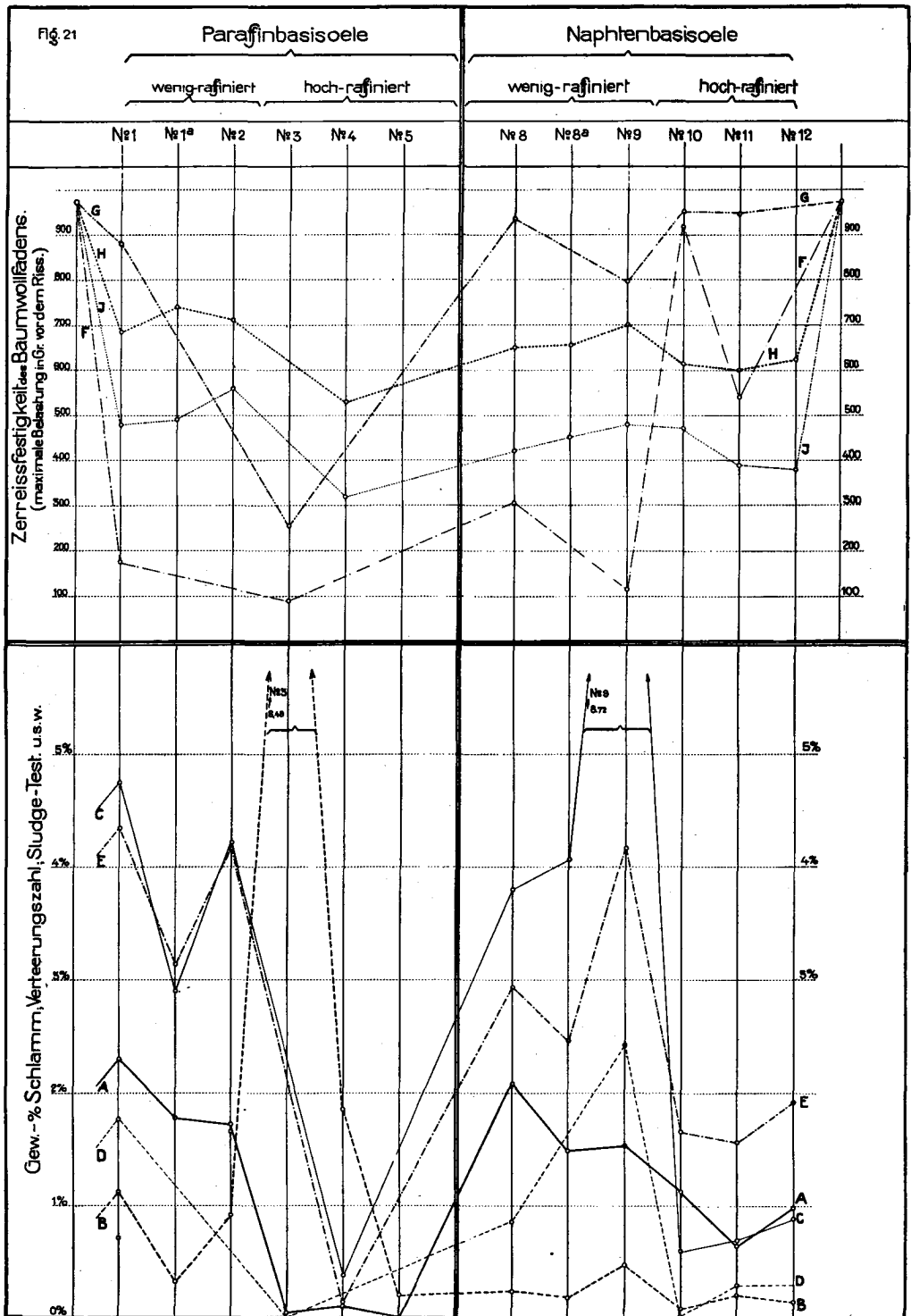
Aus Stägers Arbeit zeigt sich ferner, daß die französische Methode zur Prüfung von Transformatorenölen weitaus die ungünstigere Methode ist; dies beruht auf folgendem: Die von Stäger untersuchten Transformatorenöle sind, wie bereits bemerkt, alles Öle, welche entweder infolge schlechter Raffination oder infolge ihrer Basis (Naphtenbasis) bei der Oxydation früher oder später einmal Schlamm bilden. Dies geht aus ihrer Charakterisierung deutlich hervor. Diese Schlammbildung erfolgt nach der BBC-Methode jedoch nicht bei allen Ölen gleich schnell, da sich unter ihnen auch widerstandsfähige hochraffinierte Naphtenbasisöle befinden (z. B. Öle 1, 4 und 6). Wenn man nun diese Öle bei einer relativ hohen Temperatur der Oxydation aussetzt, was einen raschen Angriff durch Sauerstoff zur Folge hat, den Luftzutritt infolge der kleinen Berührungsfläche zwischen Öl und Luft aber stark beschränkt, so ist erklärlich, daß alle diese Öle ungefähr dieselben Resultate in bezug auf Schlammbildung ergaben. Der Sauerstoff, der für die Oxydation der schlechten Öle nach der französischen Methode nötig wäre, ist nicht vorhanden, so daß die Schlammbildung in diesen Ölen gegenüber derjenigen in widerstandsfähigen Ölen stark zurückbleibt. Begünstigt wird die mangelhafte Sauerstoffzufuhr durch die starke Verdampfung, welche Transformatorenöle bei einer Temperatur von 140° aufweisen können.

Die französische Methode kann als eine Kombination zwischen der Sludge-Test-Methode und einer Dauererhitzung betrachtet werden. Von der ersteren ist die hohe Temperatur übernommen, von der zweiten die lange Oxydationszeit. Diese beiden Umstände, vereinigt mit mangelhafter Luftzufuhr, haben die besprochenen Nachteile zur Folge. Es ist daraus verständlich, daß die französische Ölprüfungsmethode noch mehr, als z. B. die Sludge-Test-Methode, nur den Unterschied zwischen Ölen zu ziehen gestattet, die bei der Oxydation ganz schlammfrei bleiben (hochraffinierte Paraffinbasisöle) und solchen, die aus Gründen schlechter Raffination oder infolge der Zusammensetzung ihrer Basis (Naphtenbasisöle), bei der Oxydation immer einmal Schlamm bilden.

Ganz ähnlich verhält es sich mit der von mir ausgeführten Erhitzung der Öle in den Jenaer Glasbechern bei 140° an der Luft unter Zusatz von Kupfer. Auch hier zeigte sich, daß die erhaltenen Resultate im Vergleich zu denen anderer Methoden, bei den einzelnen Ölen weniger große Differenzen aufweisen. Auch hier machen natürlich die hochraffinierten Paraffinbasisöle No. 3, No. 4 und No. 5 eine Ausnahme (siehe Fig. 21).

Erwähnenswert ist noch, daß in den Vereinigten Staaten von Amerika neuerdings von Snyder⁶⁶ eine weitere Ölprüfungsmethode, der sog. „Life-Test“

⁶⁶ Proceeding of The American Society for Testing Materials. Vol. 25, 1, 1925, Seite 448.



Figur 21. Vergleich der Versuchsergebnisse an den verschiedenen Ölen nach den einzelnen Oxydations-Methoden.

Zerreißfestigkeiten der Baumwollproben:

- Kurve F: Aus den Versuchszellen nach 125 Tagen (mit Cu).
- G: Aus den Versuchszellen nach 40 Tagen (mit Cu).
- H: Aus den Kupferbechern nach 100 Stunden.
- J: Aus den Kupferbechern nach 300 Stunden.

Kurve A: Sludge-Zahlen.

- B: Verteerungszahlen.
- C: Erhitzung in Kupferbechern während 300 Stunden bei 112° C (ausgefallener Schlamm und benzinfällbarer Schlamm).
- D: Erhitzung in den Versuchszellen (gesamtgebildeter Schlamm nach 85 Tagen, Cu).
- E: Erhitzung in Glasbechern bei 140° (ausgefallener Schlamm).

zur Ausführung vorgeschlagen wird. Bei dieser Methode wird, nach einer Erhitzung unter bestimmten Bedingungen, das „Leben“ eines Öles in Tagen gemessen. Es wird, vom Beginn der Erhitzung an, die Anzahl Tage gezählt, die erforderlich sind, bis das Öl die ersten Spuren von Schlamm ausscheidet. Ich bin nicht in der Lage diese Methode zu beurteilen, doch wird sie als recht brauchbar angesprochen, da absolut keine chemische Untersuchung des Öles notwendig sein soll. Die Methode erfordert aber lange Zeit, denn es zeigte z. B. ein von Snyder untersuchtes, nicht näher charakterisiertes, widerstandsfähiges Öl erst nach 32 Tagen die erste Schlammausflockung.

Schließlich gehe ich noch etwas näher auf das Verhalten der Baumwolle in bezug auf Zerreißfestigkeit bei den verschiedenen Untersuchungsmethoden ein. In Figur 21 habe ich die Abnahme der Zerreißfestigkeit der Baumwolle bei den Untersuchungen in den Versuchszellen nach 40 und 125 tägiger Einwirkungsdauer durch die Kurven G und F wiedergegeben, während in den Kurven H und I die Abnahme der Zerreißfestigkeit bei den Versuchen mit den Kupferbechern bei 112° C nach 100 und 300 stündiger Einwirkung graphisch dargestellt ist. Nur bei den Ölen No. 1, No. 8, No. 10 und No. 11 sind jeweils alle vier Punkte angeführt, was bei der Verfolgung der Kurven beachtet werden muß. Weiteres Zahlenmaterial findet sich noch in den Tabellen 23 und 24.

Es kommt in den Kurven G und F scharf zum Ausdruck, daß die Abnahme der Festigkeit der Baumwolle mit der Zunahme der Säurebildung parallel geht. Je weniger Säure bei einem Oxydationsversuch entsteht, um so fester bleibt die Baumwolle. Daß aber die Säure nicht allein ausschlaggebend ist, sondern auch die Einwirkungsdauer eine große Rolle spielt, geht sehr schön aus den verschiedenen Versuchen hervor. Trotzdem die Säurezahlen mit Ausnahme des Paraffinöles No. 3 selbst bei 125 tägiger Einwirkung 0,9 nicht übersteigen, wies die Baumwolle bei den meisten Ölen eine viel kleinere Festigkeit auf, als bei den Versuchen in den Kupferbechern, wo die Säurezahlen bei 300 stündiger Einwirkung bis über 3 anstiegen, ohne daß die Baumwolle auch nur annähernd so stark geschwächt wurde wie bei der 125 tägigen Einwirkung bei 90°. In sehr widerstandsfähigen Ölen eingetauchte Baumwolle behielt ihre Festigkeit bis eine gewisse Säurezahl (ca. 0,2) auftrat, um dann rascher schwächer zu werden. Aus den Versuchen ersieht man auch noch, wie gefährlich reine Paraffinbasisöle, die unter Fettsäurebildung sich leicht oxydieren lassen, für die Baumwolle werden können. Endlich mache ich noch darauf aufmerksam, daß bei widerstandsfähigen Naphtenbasisölen, wenn sie einmal angegriffen sind, sich also in der Wärme löslicher Schlamm gebildet hat, die Bestimmung der Säurezahl im kalten Öl keinen scharfen Maßstab für den Angriff der Baumwolle gibt, weil ein Teil der Säuren beim Erkalten des Öles als Schlamm ausflockte. Bei ein und derselben Prüfmethode wird die Baumwolle um so rascher zerstört werden, je höherer Temperatur sie ausgesetzt ist. Die Bestimmung der Zerreißfestigkeit der bei den Versuchen im Öl eingetauchten Baumwolle gibt bei der Transformatorölprüfung sicher gewisse Anhaltspunkte für die Beurteilung der Öle, nur muß

doch hervorgehoben werden, daß der erfahrene Ölschemiker schon aus dem chemischen Verhalten der Öle Schlüsse ziehen kann; wie sich die Baumwolle bei der Versäuerung und Verschlammung der Öle und bei der, zu letzteren Anlaß gebenden Temperaturerhöhung verhalten dürfte.

III. Über die Ausflockung des Schlammes in oxydierten Ölen.

Die durch Anoxydation in einem ungenügend raffinierten oder in einem Naphtenbasisöl entstehenden Oxydationsprodukte erscheinen teils als ausgefallener Schlamm, teils als gelöster Schlamm. Wird die Oxydation eines Öles, welches gelösten Schlamm enthält, fortgesetzt, so verwandelt sich dieser Schlamm langsam in höhere Oxydationsprodukte, die dann als Bodensatz ausfallen. Dabei können auch Polymerisationsvorgänge stattfinden, wie unter anderem Stäger⁶⁷ zeigte. Die Polymerisationsvorgänge haben demzufolge die gleiche Wirkung wie die Weiteroxydation, nämlich Ausflockung der Schlämme.

Das Ausflocken von Schlämmen ist also zur Hauptsache wohl auf die Weiteroxydation und die Polymerisation von primär gebildeten, im Öl löslichen schlammartigen Produkten zurückzuführen, welche auf tieferer Oxydationsstufe stehen als die ausgefallenen Schlämme.

Wenn man ein stark oxydiertes, viel Schlamm bildendes Öl heiß filtriert und stehen läßt, so bemerkt man bei der langsamen Abkühlung des Öles eine einsetzende Ausflockung weiterer unlöslicherer Produkte. Es sind die Oxydations- und Polymerisationsprodukte, welche in der Hitze im Öl löslich sind, doch beim Abkühlen desselben sich ausscheiden.

Wird das abgekühlte Öl von neuem filtriert und stehen gelassen, so beginnt die Schlammausflockung abermals, sie verläuft jedoch äußerst langsam. Sie erfolgt im Licht und im Dunkeln, doch geht die Ausflockung im Licht etwas rascher vor sich. So begann z. B. in 150 g des 288 Stunden bei 120° mit Sauerstoff oxydierten, schlecht raffinierten Naphtenbasisöles No. 9 nach vollständiger Erkaltung und darauffolgender Filtration am diffusen Tageslicht bei Zimmertemperatur am dritten Tag Schlamm auszuflocken.

Nach 10 Tagen betrug die ausgefallene Menge 0,06 g.

Gleichzeitig wurde eine zweite Probe von 150 g desselben Öles im Dunkeln stehen gelassen. Die Schlammausflockung begann am vierten Tage und die Menge des am zehnten Tage ausgefallenen Schlammes war 0,04 g.

Die raschere Ausflockung des Schlammes im Lichte hängt wahrscheinlich mit der Lichtempfindlichkeit der durch Oxydation entstandenen Produkte zusammen. Nach Marcusson⁶⁸ und Holde⁶⁹ geht dabei eine Polymerisation der Asphaltene vor sich, auf welcher das Öl- und Benzinunlöslichwerden des Schlammes beruht. Nach Gödrich⁷⁰ sind im Gegensatz zum Naturasphalt die Erdölaspalte jedoch wenig lichtempfindlich. Dies bestätigt sich

⁶⁷ Siehe Anmerkung 36.

⁶⁸ Marcusson, Die natürlichen und künstlichen Asphaltale, Engelmann 1921.

⁶⁹ Ch. Z. 34, Seite 464 (1910).

⁷⁰ Siehe Anmerkung 68.

Tabelle 28. Zur Fällung des gelösten Schlammes benutzte Paraffinbasisöle und deren Fraktionen.

Zur Fällung benutzte Öle		Öl No. 6	Fraktionen aus Öl No. 6 Destillation bei 11,5 mm Quecksilbersäule			Fraktion aus Öl No. 7, über 250°
		Ursprüngliches Öl	Fraktion I	Fraktion II	Fraktion III	Fraktion IV
Aussehen		farblos, klar	farblos, klar	farblos, klar	farblos, klar	äußerst schwach gelb, klar
Siedegrenzen bei 11,5 mm Hg-Säule		140° bis über 225°	140—190°	190—225°	über 225°	über 250°
Spezifisches Gewicht bei 15°		0,865	0,846	0,860	0,879	0,890
Viskositäten in Englergraden	20°	4,36	1,82	3,64	16,7	23,1
	50°	1,82	1,27	1,45	3,46	4,54
	95°	1,27	1,02	1,09	1,45	1,45

aus meinen Angaben, die nur eine ganz geringe Mehrbildung von Niederschlag am Licht aufweisen.

Da die Ausflockung auch im Dunkeln vor sich geht und dies ganz ohne irgend welche beschleunigend wirkende Einflüsse, so ist anzunehmen, daß die Erscheinung auf der Ausflockung kolloidaler gelöster Bestandteile beruht.

Diese Ausflockung geschieht bei allen oxydierenden, schlammbildenden Ölen, seien es unraffinierte Paraffinbasisöle, bei welchen die Schlammbildung zur Hauptsache auf schwefelhaltige Körper zurückzuführen ist, oder seien es hochraffinierte, stark oxydierte Naphtenbasisöle, deren Schlammbildung zum großen Teil durch die Anoxydation der Basis des Öles verursacht wird.

Es zeigte sich jedoch, wie in Kapitel II schon angedeutet wurde, daß bei schlammbildenden Paraffinbasisölen die Ausscheidung des Schlammes in ganz anderer Form erscheint als bei Naphtenbasisölen.

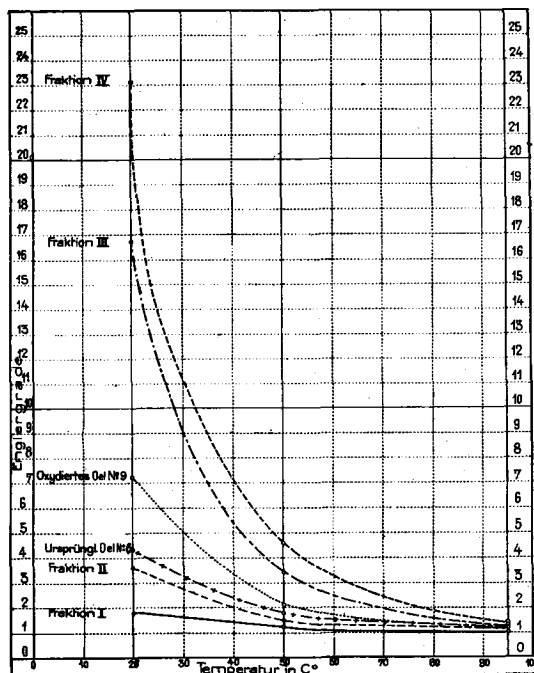
Wie wir in Figur 19a und b sehen, überziehen die aus Paraffinbasisölen ausgefallenen Schlämme gleichmäßig sowohl die mit dem Öl in Berührung tretende Fläche des Heizkörpers als auch die Glaswände des Bechers. Mit der Lupe erkennt man, daß der Überzug aus gleichmäßig verteilten Schlammflocken besteht. Außerdem ist an der Grenzlinie der Öloberfläche mit der Becherwandung und dem Heizkörper ein starker Schlammring zu bemerken.

Bei Naphtenbasisölen ist dies nicht der Fall. Außer sehr geringen Mengen schwarzglänzender, blätteriger Krusten an der Stelle, wo Öl, Luft und Heizkörper zusammenkommen, befindet sich fast aller ausgefallener Schlamm am Boden des Bechers. Ein schwacher Ring von Schlamm ist auch hier an der Becherwandung zu beobachten.

Versetzt man nun ein, wie eben beschrieben, durch Filtration vom ausgefallenen Schlamm getrenntes, oxydiertes aber klares Naphtenbasisöl, z. B. das Öl No. 9, mit einem Paraffinbasisöl, z. B. Öl No. 1, so zeigt sich schon nach ca. 1/2 Stunde eine Trübung der Mischung, und zwar sowohl, wenn

das Öl No. 1 selbst oxydiert ist, als auch wenn es vorher nicht oxydiert wurde. Die Trübung nimmt im Verlaufe einiger Stunden zu und die Schlammausscheidungen ballen sich wolkenartig zusammen. Der Niederschlag setzt sich auf den Boden des Gefäßes.

Da die beiden Öle bei Zimmertemperatur, bei welcher die Fällung ausgeführt wurde, wesentlich verschiedene Viskositäten besitzen (siehe Tabelle 5), könnte man vermuten, daß durch die Mischung



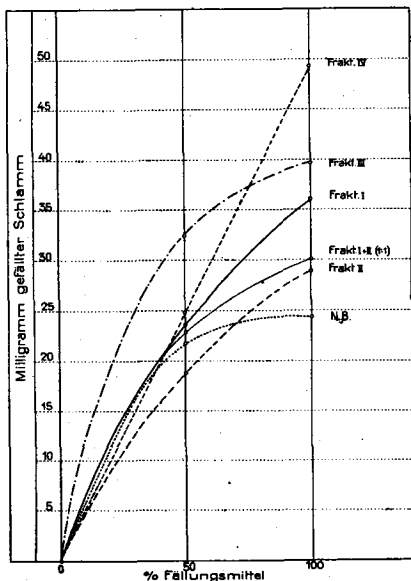
Figur 22. Viskositäten der zu den Fällungen benutzten Paraffinölfractionen.

Fraktion I, II, III aus Öl No. 6, Fraktion IV aus Öl No. 7.

Tabelle 29. Fällungen des gelösten Schlammes aus dem oxydierten Naphtenbasisöl No. 9 durch Normal-Benzin und Paraffinöl-Fractionen.

Fällungsmittel		Menge des oxydierten Naphtenbasisöles No. 9	Zugesetzte Menge Fällungsmittel		Mischungsverhältnis	Ausgefällter Schlamm in mg	Ausgefällter Schlamm in Prozent vom gelösten Schlamm
			g	%			
Normalbenzin	1	30 g	15	50	2:1	21,8	5,4%
	2	30 g	30	100	1:1	24,3	6,0%
Fraktion I	1	30 g	15	50	2:1	23,6	5,8%
	2	30 g	30	100	1:1	36,1	8,9%
Fraktion II	1	30 g	15	50	2:1	18,8	4,6%
	2	30 g	30	100	1:1	28,8	7,1%
Fraktion III	1	30 g	15	50	2:1	32,4	8,0%
	2	30 g	30	100	1:1	39,6	9,8%
Fraktion IV	1	30 g	15	50	2:1	24,9	6,1%
	2	30 g	30	100	1:1	49,3	12,2%
Fraktion I + Fraktion II, 1:1	1	30 g	15	50	2:1	23,1	5,7%
	2	30 g	30	100	1:1	30,0	7,4%

Nach Holde mit Normal-Benzin fällbar = 0,13 % Asphaltene.
 Mit Fullererde extrahierbar = 1,35 % schlammartige Produkte.
 30 g Öl enthalten = 0,405 g schlammartige Produkte.
 Nach Holde sind somit fällbar durch Normal-Benzin = 9,6 % der schlammartigen Produkte.



Figur 23. Fällungen des gelösten Schlammes aus dem oxydierten Öl No. 9 durch Normalbenzin und Paraffinölfractionen
 N. B. = Normalbenzin.
 Fraktionen I, II, III aus Öl Nr. 6, Fraktion IV aus Öl Nr. 7.

der beiden Öle, also durch Viskositätsniedrigung des oxydierten Öles No. 9, die Ausflockung des gelösten Schlammes beschleunigt werde. Gestützt wurde diese Vermutung dadurch, daß die Ausflockung rascher und in größerer Menge erfolgte, je mehr von dem Öl No. 1 zugegeben wurde, je mehr also die Viskosität der Mischung von jener des oxydierten Naphtenbasisöles No. 9 abwich.

Es zeigte sich jedoch, daß durch Versetzen des Öles No. 9 mit dem bedeutend weniger viskosen Naphtenbasisöle No. 10 trotz tagelangem Warten die Schlammausscheidung nicht eintrat. Dies deutete darauf hin, daß die Ausflockung auf Grund der Paraffinbasis der zugesetzten Öle erfolgte.

Um die Erscheinungen weiter zu verfolgen, zerlegte ich ein Paraffinbasisöl, und zwar das Paraffinum liquidum No. 6, in drei Fraktionen. Ferner wurde die höchstsiedende Fraktion des Paraffinum liquidum No. 7 ebenfalls durch Destillation im Vakuum bei 11,5 mm Druck gewonnen, um ein sehr schweres Paraffinöl zu erhalten. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Fraktionen sind in Tabelle 28 auf gezeichnet, und in Figur 22 sind ihre Viskositäten in Englergraden bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

Das zur Ausführung der Fällungen benutzte Naphtenbasisöl war das in größeren Mengen bei 120° im Sauerstoffstrom 288 Stunden lang erhitzte Öl No. 9. Infolge der großen Mengen gelösten Schlammes, die sich dabei gebildet hatten, war

das erhitzte Produkt tief dunkelbraun. Das Öl wurde dann nach dem vollständigen Erkalten filtriert und das Filtrat drei Wochen lang im Dunkeln stehen gelassen. Damit wurde bezweckt, bei der Ausführung der Fällungen mit den Paraffinölfractionen, unabhängig zu sein von der mit der Zeit von selbst erfolgenden Ausflockung des Schlammes, die nach Verlauf dieser Zeit vorläufig beendet war. Das Öl wurde von neuem filtriert und je 30 g desselben in Jenaer Erlenmeyerkolben mit den Paraffinölfractionen versetzt in der Weise, wie es Tabelle 29 zeigt. Gleichzeitig wurden zwei Proben auf dieselbe Art mit Normalbenzin versetzt sowie zwei weitere Proben mit einem Gemisch der Fractionen I und II im Verhältnis 1:1. Außerdem wurde eine blinde Probe von 30 g des oxydierten Naphtenbasisöles angesetzt, um eventuelle von selbst erfolgende Ausflockung des Schlammes zu beobachten, sowie einige, mit drei verschiedenen Fractionen des Naphtenbasisöles No. 10 versetzte Proben des oxydierten Öles.

Alles wurde rasch und möglichst gleichzeitig ausgeführt, die Mischungen kräftig geschüttelt, verschlossen und in einem dunkeln Schranke aufbewahrt. Die Temperatur in diesem Schrank war überall dieselbe und betrug ca. 18° C.

Nach drei Tagen wurden die Proben durch ein doppeltes Filter filtriert und der ausgefällte Schlamm auf die übliche Weise bestimmt.

Weder die blinde Probe noch die mit den drei verschiedenen Fractionen des Naphtenbasisöles No. 10 versetzten Proben zeigten eine Trübung oder einen Bodensatz, während dies bei allen anderen der Fall war.

Die Menge des in oxydierten Naphtenbasisöl No. 3 durch Fullererde extrahierbaren Schlammes betrug:

$\left. \begin{array}{l} 1,34\% \\ 1,36\% \end{array} \right\} \text{ im Mittel } 1,35\%$

In 30 g des Öles waren somit vorhanden:

405 mg gelöster Schlamm.

Nach der von Holde vorgeschriebenen Methode zur Fällung des Asphaltens mit Normalbenzin erhielt das Öl:

$\left. \begin{array}{l} 0,133\% \\ 0,128\% \end{array} \right\} \text{ im Mittel } 0,130\% \text{ Asphaltene,}$

also in 30 g oxydiertem Öl 39,0 mg.

Somit waren von 405 mg gesamt gelösten Schlammes 9,6% fällbar mit Normalbenzin nach der Methode von Holde.

Die Mengen des durch die Paraffinölfractionen und durch Normalbenzin gefällten Schlammes sind aus Tabelle 29 ersichtlich, sie sind in Figur 23 graphisch dargestellt. Es ist jedoch in keiner Weise eine Beziehung zwischen der Menge des gefällten Schlammes, den einzelnen zugesetzten Paraffinölfractionen und dem oxydierten Öle zu finden.

Betrachtet man jedoch die Schlammengen, die die einzelnen Fractionen im Mischungsverhältnis 1:1 mit dem oxydierten Naphtenöle ausfällen, und vergleicht man sie mit den in Figur 22 dargestellten Viskositätskurven, so bemerkt man, daß, je mehr die Viskosität der fallend wirkenden Paraffinölfraction von der des oxydierten Öles abweicht, desto größer die ausgefällte Schlammenge ist.

Demnach fällt unter angeführten Umständen die Fraction II am wenigsten Schlamm, darauf folgt das Gemisch der Fractionen I und II, dann Fraction I, Fraction III und zuletzt die Fraction IV, welche das größte Fällungsvermögen besitzt und mehr Schlamm zu fällen vermag als Normalbenzin nach der Methode von Holde.

Normalbenzin in gleicher Menge zum oxydierten Öle zugesetzt wie die Paraffinölfractionen, fällt am wenigsten Schlamm.

Werden zu den Naphtenölproben nur 50% Fällungsmittel zugesetzt, so folgen sich die Fractionen in bezug auf Fällungsvermögen in anderer Weise, als dies mit 100% Fällungsmittel der Fall war. Bei allen Proben ist aber die Menge des gefällten Schlammes im ersteren Falle geringer als im zweiten.

Man sieht daraus, daß diese Fällungserscheinungen auf jeden Fall abhängig sind von der Menge des zugesetzten Fällungsmittels sowie von der auftretenden Viskositätsänderung, welche durch die Mischung erfolgt. Auch spielt zweifellos die Menge der anwesenden fällbaren Substanzen eine Rolle. Wahrscheinlich ist, daß die Verzögerung der Ausflockung der Schlämme in oxydierten Naphtenbasisölen auch zum Teil auf der Wirkung von hochmolekularen Harzen beruht, die ja, wie wir sahen, in abgekühlten Paraffinbasisölen die Ausscheidung von festem Paraffin verhindern können. Die Ausflockung ist jedenfalls keine einfache und nur von wenigen Faktoren abhängige Erscheinung.

Es ist noch zu bemerken, daß die Proben während ihres dreitägigen Stehens im Dunkeln auf ihr Verhalten beobachtet wurden. Es zeigte sich, daß der Schlamm um so schneller zu Boden sinkt, je weniger viskos das Fällungsmittel war. Bei den Proben, die mit der dickflüssigen Fraction IV versetzt waren, konnte kein eigentlicher Bodensatz, sondern nur eine sehr intensive Trübung festgestellt werden, trotzdem diese Fraction die größten Schlammengen ausfällte.

Nach den erfolgten Schlammbestimmungen wurden alle Mischungen weitere zehn Tage im Dunkeln gelassen; es bildete sich aber kein Niederschlag mehr. Sowohl die blinde Probe als auch die mit den Naphtenbasisölfractionen versetzten Proben blieben während dieser Zeit vollständig klar. Im Verlaufe einer weiteren Woche trübten sie sich, da nun die von selbst eintretende Ausflockung von neuem begann.

Ich verfolgte die Erscheinung bei weiteren Ölen, jedoch nicht quantitativ, da dies an dieser Stelle zu weit geführt hätte. Es zeigte sich aber, daß durch Zusatz eines Paraffinbasisöles irgendwelcher Art zu einem oxydierten Naphtenbasisöle die Ausflockungen innerhalb kurzer Zeit auftraten. Dasselbe geschah nicht auf Zusatz eines zweiten Naphtenbasisöles.

Die Ausflockungserscheinungen könnten also dazu dienen, Naphtenbasisöle mittelst eines oxydierten Naphtenbasisöles von Paraffinbasisölen zu unterscheiden. Dieser Unterscheidung würden aber gewisse Grenzen gesetzt, und zwar von der von selbst auftretenden Ausflockung des Schlammes sowie von der quantitativen Zusammensetzung der zu prüfenden Öle, denn ich vermute, daß Öle mit ungefähr gleich großem Gehalt an Paraffin- und Naphtenkohlenwasserstoffen keinen deutlichen Unterschied in der Ausflockung zeigen würden.

Trotzdem das Auftreten dieser Erscheinungen noch nicht völlig geklärt ist, so sind daraus doch die in Kapitel II beschriebenen Beobachtungen zu erklären.

Demnach werden durch die Anwesenheit von aliphatischen Kohlenwasserstoffen in Transformatorölen die aus den schlammbildenden Körpern entstehenden Schlämme, sobald diese auf einer bestimmten Oxydationsstufe angelangt sind, sofort ausgefällt. In feiner Verteilung setzen sie sich gleichmäßig an allen Teilen des Ölgefäßes fest. Dies geschieht bei Naphtenbasisölen nicht. Bei letzteren erfolgt die Schlammausscheidung auch, aber wegen der teilweisen Löslichkeit des aus der Basis des Öles entstehenden Schlammes im heißen Öl eher am Boden des Transformators oder an den Kühlsystemen.

Durch diese Beobachtungen wird es auch fraglich, ob wirklich alle die Erscheinungen, welche bis jetzt als Polymerisationserscheinungen angesprochen wurden, in Wirklichkeit nur solche waren oder ob auch zum Teil die beschriebene, rein mechanische Ausflockung auf Grund der Zusammensetzung der Öle eingetreten ist.

Von neuem ist zu sehen, wie außerordentlich verwickelt der Vorgang der Schlammausscheidung durch die Oxydation der Öle ist.

IV. Über die Veränderung der Oxydierbarkeit von Ölen durch Methylalkohol- und Acetonbehandlung.

a) Die Wirkung von Aceton.

Während ich diese Arbeit ausgeführt habe, hat Stäger⁷¹ eine Studie veröffentlicht, in welcher die Veränderung von Transformatorölen bei der Oxydation nach der Behandlung mit Aceton besprochen wird.

Ich habe die von mir untersuchten Öle nicht in dieser Richtung beobachtet, doch ist interessant, an Hand der in dieser Arbeit gemachten Erfahrungen die von Stäger erhaltenen Resultate zu beleuchten.

Schwarz⁷² hatte früher schon gezeigt, daß als Träger der Verharzung von Ölen die acetonlöslichen Anteile zu betrachten seien, und daß diese die sauerstoff- und schwefelhaltigen Bestandteile der Ausgangsöle angereichert enthalten.

Stäger zeigte nun, daß z. B. durch Extraktion des von ihm untersuchten Öles 2 mit Aceton dieses in bezug auf Schlammbildung nach der Extraktion bedeutend besser wird, daß aber sein Öl 4 eine Verschlechterung erfahre.

Betrachtet man die Charakteristik dieser Öle⁷³, so zeigt sich, daß das Öl 2 ein ziemlich stark schwefelhaltiges Paraffinbasisöl (Stockpunkt!) daß aber das Öl 4 ein ziemlich hochraffiniertes Naphtenbasisöl ist. Werden nun diese schwefelhaltigen harzartigen Verbindungen nach Schwarz mit Aceton extrahiert, so treten dieselben Erscheinungen auf, wie sie sich bei der Raffination mit Schwefelsäure an entsprechenden von mir untersuchten Ölen gezeigt haben.

Da das Öl 2, wie erwähnt, relativ große Mengen Schwefelverbindungen enthält und diese bei der

Oxydation vor allem schlammartige Produkte bilden, so verbessert es sich nach Entfernung eines Teiles dieser schwefelhaltigen Verbindungen durch Aceton (vgl. das Verhalten des Öles No. 1 in dieser Arbeit bei der Raffination).

Infolge geringeren Gehaltes des Öles 4 an Schwefelverbindungen und auf Grund dessen schlammbildender Basis (Naphtenbasis) wird das Öl durch die Extraktion mit Aceton verschlechtert, d. h. nach Entfernen der geringen Mengen schwefelhaltiger Verbindungen harzartiger Natur, deren Anwesenheit eine große Widerstandskraft des Öles gegen oxydative Einflüsse bedingt, neigt das Öl mehr zur Verschlämzung als zuvor (vgl. das Verhalten des Öles No. 8 in dieser Arbeit bei der Raffination).

Ähnlich verhält es sich mit den anderen von Stäger so behandelten Ölen. Würden die mit Aceton gereinigten Öle auf ihren Schwefelgehalt untersucht, so könnte, wie auch aus Schwarz's Arbeiten hervorgeht, mit Sicherheit erwartet werden, daß diese einen geringeren Schwefelgehalt aufwiesen, als vor der Behandlung mit Aceton.

Infolge des Entfernens der schwefelhaltigen Verbindungen, die vor allem in Schlamm übergehen und dabei vorübergehend im Öl gelöste saure Zwischenprodukte bilden, ist es erklärlich, daß auch die Baumwollproben weniger rasch angegriffen werden. Es ist auffallend, daß Stäger's Öl 4 trotz rascherem Sauerwerden nach der Reinigung mit Aceton die Baumwolle weniger stark angegriffen hatte.

Es können in dieser Hinsicht jedoch keine weitgehenden Schlüsse gezogen werden, bevor nicht alle Vorgänge sichergestellt und bekannt geworden sind, unter welchen die Baumwolle hinsichtlich ihrer Zerreißfestigkeit leidet. Daß beim Zerstoren der Baumwolle in sauren Ölen verschiedene Umstände eine Rolle spielen, ist aus Kapitel II ersichtlich.

b) Die Wirkung von Methylalkohol.

Mit Stäger's⁷⁴ Veröffentlichung über die Methylalkoholextraktion bei Mineralölen verhält es sich ähnlich, wie bei der eben besprochenen Arbeit.

Die Öle 2 und 5, welche große Mengen schwefelhaltiger Verbindungen enthalten, werden durch die Entfernung dieser mit Methylalkohol hinsichtlich Schlammbildung verbessert. Auch die Extraktion mit Methylalkohol kann also in gewissem Grade als Raffination aufgefaßt werden.

Die Naphtenbasisöle 1 und 4 mit geringem Schwefelgehalt werden durch die Entfernung gewisser Verbindungen, die durch den Gehalt der Öle an Schwefel charakterisiert werden können, verschlechtert, da dadurch wiederum die große Widerstandsfähigkeit der Öle bei der Oxydation teilweise aufgehoben wird und die Öle selbst eine bei der Oxydation schlammbildende Basis enthalten.

Würde durch erschöpfende Extraktion des Öles 5 der Schwefelgehalt noch mehr reduziert, so würde sich zweifellos auch hier die Verschlechterung einstellen.

Der Methylalkohol entfernt also aus den Ölen dieselben Bestandteile wie das Aceton, mit dem Unterschiede, daß letzteres, wie bekannt, außer den

⁷¹ Helv. 6, 386 (1923).

⁷² Ch. Z. 35, 413 (1911).

⁷³ Helv. 6, 71 (1923).

⁷⁴ Helv. 6, 893 (1923).

schwefelhaltigen Verbindungen noch mehr andere Ölanteile in sich aufnimmt, so daß die Menge des Extraktes bedeutend größer wird.

Aus den beiden Arbeiten von Stäger können wir sehen, daß sowohl mit Aceton, als mit Methylalkohol unter anderem gewisse schlammbildende schwefelhaltige Körper aus den Ölen entfernt werden können. Dadurch können diese, ähnlich wie durch zu weitgehende Raffination, ihre Widerstandsfähigkeit gegen oxydative Einflüsse einbüßen.

V. Auswahl der Prüfmethode für Transformatoröle.

Durch meine Untersuchungen glaube ich klar gezeigt zu haben, daß es für die Prüfung von Transformatorölen nicht eine einzige Methode, wie von verschiedenen Forschern behauptet wurde, geben kann. Dagegen sind nicht alle bis heute vorgeschlagenen Prüfmethode gleich vollkommen und darum auch nicht gleich zweckmäßig. Man wird darum gut tun, ungeeignete Methoden, wie z. B. die französische, auszuschalten. Andere Methoden dagegen sind sehr brauchbar, sofern man nur versteht, die erhaltenen Daten richtig auszuwerten. Die in Fachkreisen stark umstrittene deutsche Schiedsmethode (Verteerungszahl) ist z. B. durchaus nicht wertlos, sondern für die Bestimmung der Widerstandsfähigkeit eines Öles gegen oxydative Einflüsse sehr brauchbar. Zudem hat sie den Vorteil relativer Schnelligkeit. Sie reicht aber nicht aus, wenn ein Nicht-Fachmann ein Öl mit Sicherheit daraufhin prüfen will, ob es überhaupt Schlamm bilde oder nicht, weil z. B. schlammbildende, aber sehr widerstandsfähige Öle bei dieser Versuchsmethode noch keinen Schlamm absetzen. Die englische Sludge-Test-Methode ist ebenfalls in gewissem Grade brauchbar, nämlich zur Feststellung, ob ein Öl überhaupt Schlamm bilde oder nicht. Für die Klassierung der Öle, wie sie in England bis jetzt üblich war, ist also der Sludge-Test zweckentsprechend. Wendet man die Sludge-Zahl und die Verteerungszahl bei der Untersuchung der Öle nebeneinander an, so lassen sich aus den erhaltenen Resultaten sehr weitgehende Schlüsse über ihr Verhalten im Transformator ziehen. Diese beiden Methoden sind als sogenannte Blasmethode von der Apparatur und Ausführungsweise weniger abhängig als die besonders in Ingenieurkreisen beliebten Dauererhitzungsmethoden. Letztere können ebenfalls für die Beurteilung von Ölen verwendet werden, nur ist es besonders wichtig, die richtigen Versuchsbedingungen hinsichtlich Temperatur und Versuchsdauer zu treffen. Kürzt man die Versuchsdauer durch die Anwendung großer Kupfermengen oder erhöhter Temperatur ab, so werden die feineren Unterschiede bei der Oxydation verwischt, genau wie bei einer Sludge-Zahl-Bestimmung, und man ist nicht in der Lage, bei der Vergleichung besonders ähnlicher Öle Unterschiede scharf zu erfassen. Wird die Temperatur und die Kupfermenge glücklich gewählt (dies ist z. B. bei der BBC-Methode so ziemlich der Fall, noch schärfer aber kamen die Unterschiede bei meinen Versuchszellen zum Ausdruck), so beansprucht die Prüfung eines Öles immer sehr lange Zeit, was in vielen Fällen recht nachteilig empfunden wird. Ich verweise nur auf die Kontrollanalysen bei Vertragsabschlüssen und

bei der Betriebskontrolle. Wenn man mit den Prüfmethode reproduzierbare Werte erhalten will, so müssen gerade bei den Dauererhitzungsmethoden die aufgestellten Versuchsbedingungen peinlichst genau beachtet werden. Die Beschaffenheit der Apparatur, z. B. der Kupfergefäße, hat immer größeren Einfluß auf das Resultat als bei den Blasmethode. Sowohl bei den Blas- als Dauererhitzungsmethoden können die bei der Oxydation erhaltenen Resultate nur dann richtig ausgewertet werden, wenn man die Natur des Öles, wie ich eingehend gezeigt habe, mit berücksichtigt. Es scheint mir darum unbedingt erforderlich zu sein, die wichtigsten physikalischen Daten, wie z. B. das Verhalten der Öle in der Kälte, die Bestimmung des Raffinationsgrades im Anlieferungszustand, unter Umständen auch die Schwefelbestimmung, die Hochvakuumdestillation und die Elementaranalyse, mit in die Untersuchung einzubeziehen. Wie weit man mit der Bestimmung der ergänzenden Daten gehen muß, hängt nicht zuletzt davon ab, ob man über die Herkunft und die Aufarbeitungsweise der Öle orientiert ist oder nicht. Ist dies z. B. der Fall, so kann man die Güte eines Öles auf sehr einfache Art und Weise, z. B. nur durch die Bestimmung des Raffinationsgrades und eventuell der Verteerungszahl ermitteln. Solche einfache Methoden verwendet man z. B. in Raffinerien zur Fabrikationskontrolle.

Heute besteht in elektrotechnischen Kreisen vielfach das Bestreben, Normalvorschriften für die Lieferung von Transformatorölen aufzustellen. Es ist gerade in letzter Zeit eine Reihe derartiger Normen herausgegeben worden, z. B. in der Schweiz, in Schweden, in Italien usw. Ich unterlasse es, sie hier eingehender zu besprechen, es wird dies an anderen Orten geschehen. Dagegen muß betont werden, daß bei Anwendung solcher Vorschriften wohl gewisse Eigenschaften der Öle erfaßt werden können, daß durch sie aber die Lieferung von Ölen verschiedener Provenienz und verschiedenen Charakters nicht immer unterbunden wird, weil sie bloße Grenzzahlen aufstellen, welche man mit verschiedenen Produkten einzuhalten in der Lage ist. Unter Umständen aber ist die Mischung aus zwei Ölen nachteilig, weil sich eine solche Mischung ungünstiger verhalten kann, als die einzelnen Komponenten. Die aufgestellten Normalien sind um so besser, je schärfer sie Öle ganz bestimmten Charakters erfassen. Dadurch aber haften ihnen der Nachteil an, daß sie nur eine ganz beschränkte Auswahl zulassen, währenddem im praktischen Betrieb vielfach die Möglichkeit bestehen würde, verschiedenartige Öle zu verwenden, wenn man die einzelnen Öle so auszuwählen versteht, daß sie sich für einen bestimmten Zweck eignen. Unter gewissen Umständen können sich z. B. hochraffinierte Naphtenbasisöle, die man ja im allgemeinen als sehr geeignet für den Transformatorbetrieb betrachtet, schlecht verhalten, z. B. bei Transformatorölen, die bei hoher Temperatur betrieben werden, weil sie viel Schlamm absetzen können, sobald sie einen gewissen Säuregrad erreicht haben. Es dürfte immer am vorteilhaftesten sein dem Fachmann mitzuteilen, welchen Anforderungen das zu verwendende Öl genügen soll, und ihm die Beurteilung des Öles zu überlassen.

Durch meine Studie glaube ich eine gewisse Klärung der Vorgänge, welche sich bei der Oxy-

dation der Öle abspielen, gebracht zu haben. Allerdings sind noch nicht alle Fragen endgültig geklärt. Weitere Untersuchungen sind in der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe bereits in Angriff genommen worden. Soviel steht heute schon fest, daß es für die Beurteilung der Transformatoröle nach irgend einer brauchbaren Methode absolut notwendig ist, die Versuchsdaten richtig auszuwerten und zweckentsprechende Grenzwerte festlegen zu können. Dies setzt allerdings eine gewisse Kenntnis, sowohl in bezug auf den Aufbau der Öle als auch hinsichtlich der Be-

anspruchung, denen sie genügen sollen, voraus. Es muß auch betont werden, daß die heute vielfach aufgestellten Forderungen, für Transformatoren seien nur hochraffinierte und widerstandsfähige Öle zu verwenden, zutreffend ist, solange die Konstrukteure nicht dazu übergehen die Transformatoröle vor Luftzutritt zu schützen. Geschähe letzteres, so könnten auch weniger hochraffinierte und widerstandsfähige Öle gebraucht werden, weil ihre Verschlechterung ja ausschließlich auf oxydative Einflüsse zurückzuführen ist, wie durch frühere und meine Arbeit gezeigt worden ist.

D. Zusammenfassung.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die bisher veröffentlichten einschlägigen Arbeiten über die Oxydation der verschiedenen in Erdölen enthaltenen Körperklassen wurden möglichst vollständig gesammelt und kritisch in der Weise gesichtet, daß sich, soweit es aus diesen bisherigen Arbeiten möglich war, die gesetzmäßigen, also allgemein gültigen Vorgänge, bei der Oxydation erkennen ließen. Durch eigene Untersuchungen, die besonders mit Transformatorölen durchgeführt wurden, konnten die Kenntnisse wesentlich erweitert und ferner gezeigt werden, welche Zusammenhänge zwischen der natürlichen Asphaltbildung und der künstlichen Oxydation von Erdölkohlenwasserstoffen bestehen.

2. Es wurde in erster Linie gezeigt, wie sich die beiden großen Klassen der Paraffin- und Naphtenbasisöle bei der Oxydation verhalten und welchen Einfluß Verunreinigungen, wie Harze, schwefelhaltige Körper, auf den Beginn und den Verlauf der ersten Phasen der Oxydation bei verschiedenen Temperaturen und bei Gegenwart von Kupfer ausüben. Dabei wurde u. a. folgendes festgestellt:

- a) Reine Paraffinkohlenwasserstoffe gehen bei der Oxydation in Säuren mit Fettsäurecharakter über, bilden aber normalerweise keine ölunlöslichen Schlämme. Außerdem entstehen Alkohole, Wachsester, Wasser und Kohlensäure.
- b) Reine hochmolekulare cyclische Kohlenwasserstoffe (Naphtene und Polynaphtene) werden bei der Oxydation in saure Körper übergeführt, die im unveränderten Öle zunächst löslich sind, nachher aber ausflocken. Die Schlämme sind jedenfalls zum Teil auch Polymerisations- und Kondensationsprodukte. Auch hier entstehen Nebenprodukte wie niedere zum Teil flüchtige Säuren und Kohlensäure.
- c) Bei Gemischen von hochraffinierten Naphten- und Paraffinbasisölen wird die Säurebildung aus den Paraffinkohlenwasserstoffen stark hinten gehalten, die Schlammbildung kann dagegen verstärkt werden. Dasselbe kann eintreten nach der Zumischung von harzartigen, schwefelhaltigen Verbindungen zu hochraffinierten Paraffinbasisölen.
- d) Enthalten die Paraffinbasis- oder die Naphtenbasisöle größere Mengen saure, sauerstoff- oder

sauerstoff- und schwefelhaltige Verbindungen, sind sie also schlecht raffiniert, so beginnt die Oxydation viel rascher und verläuft schneller als bei reinen Ölen, weil die Verunreinigungen zuerst rasch weiteroxydiert werden.

- e) Die Temperaturerhöhung übt in allen Fällen einen stark beschleunigenden Einfluß auf den Verlauf der Oxydation aus. Es zeigte sich, daß besonders bei Temperaturen über 120° C verhältnismäßig sehr viel flüchtige Säuren auftreten, wahrscheinlich infolge der Abspaltung und Oxydation von Seitenketten, sowie durch Abbau bereits gebildeter Säuren. Es wurde andererseits aber auch gefunden, daß flüchtige Säuren ebenfalls bei relativ niedrigen Temperaturen, z. B. bei 90° C, durch die Oxydation, wo sie noch verfolgt werden kann, ohne daß die Versuche zu lange dauern, auftreten und daher die Ansicht verschiedener Forscher, das Auftreten flüchtiger Säuren sei ausschließlich an höhere Temperaturen gebunden, unrichtig ist.
- f) Kupfer beschleunigt die Oxydationsvorgänge stark und leitet sie so, daß bei schlammbildenden Ölen die Bildung unlöslicher Oxydationsprodukte verstärkt wird. Das Verhältnis von Schlamm und Säure im oxydierten Öle wird, wie durch Erhöhung der Temperatur, ein größeres als nach der Oxydation ohne Kupfer oder einer solchen bei niedriger Temperatur.
- g) Der Raffinationsgrad eines bestimmten Öles übt einen großen Einfluß auf den Beginn und den Verlauf der Oxydation bei bestimmten Versuchsbedingungen aus. Die Versuchsergebnisse lassen vermuten, daß gewisse kolloidal gelöste Körperklassen (hochmolekulare, harzartige, schwefelhaltige Verbindungen) bei der Oxydation Schutzwirkungen ausüben.
- h) Gewisse Paraffinkohlenwasserstoffe üben ausflockende Wirkung auf schlammbildende Oxydationsprodukte aus.
- i) Der Verlauf der Oxydation einzelner Fraktionen aus bestimmten Ölen ist ein anderer, als man aus der Zusammensetzung des ursprünglichen Öles erwarten könnte. Es läßt sich darum auf Grund der Kenntnis des Oxydationsverlaufes eines bestimmten Öles nicht ohne weiteres voraussagen, wie die Oxydation bei einzelnen Fraktionen verlaufen wird.

- k) Bei der künstlichen Oxydation treten stets saure Oxydationsprodukte auf, die Bildung von sauerstoffhaltigen, neutralen Erdölharzen, welche z. B. bei der natürlichen Umwandlung von Erdöl in Asphalt entstehen, findet nicht statt.
- l) Aus den Untersuchungen verschiedener öllöslicher und ö unlöslicher Schlämme zeigte sich, daß diese aufeinanderfolgende Stufen von Oxydationsprodukten darstellen, die je nach der Art der oxydierten Ausgangsprodukte verschiedene Zusammensetzung aufweisen können.
- m) Der Angriff der Baumwolle durch Oxydationsprodukte ist von der gebildeten Säuremenge (Säurezahl), der Einwirkungsdauer und der Höhe der Temperatur abhängig. Es ist sehr wahrscheinlich, daß nicht die Säuren selbst auf die Baumwolle einwirken, sondern die primär gebildeten Peroxyde, was jedoch an den erwähnten Feststellungen nichts ändert. Diese Tatsachen sind nur bei günstig gewählter Versuchsanordnung festzustellen. Unzweckmäßige Kombination dieser verschiedenen oben erwähnten einwirkenden Faktoren gestatten die Feststellung der Zusammenhänge nicht.
3. Die unter Punkt 2 gefundenen Ergebnisse wurden zur Klärung der bei Transformatorenölen auftretenden Oxydationserscheinungen benutzt. So konnte gezeigt werden, daß sich bei Anwendung der verschiedensten Oxydationsmethoden immer gewisse Gesetzmäßigkeiten geben, welche im Zusammenhang mit der Natur des verwendeten Öles stehen. Die Ansicht, daß zwischen einer Oxydation bestimmter Kohlenwasserstoffe durch Stehenlassen an der Luft bei einer bestimmten Temperatur und den verschiedenen Blasmethoden keine Beziehungen beständen, ist unrichtig. Die gefundenen Resultate ermöglichten auch, die bei bestimmten, namentlich denjenigen Prüfungsmethoden, bei denen die Öle einer scharfen Oxydation ausgesetzt werden, auftretenden, scheinbar unerklärlichen Abweichungen zu deuten.
4. Es wurde erörtert, welche Gesichtspunkte bei der Aufstellung von Prüfungsvorschriften für Transformatorenöle unbedingt berücksichtigt werden müssen, wenn man zu brauchbaren Resultaten gelangen will und gezeigt, daß es nicht eine bestimmte, allein brauchbare Prüfmethode geben kann, sondern verschiedene Wege hierfür möglich sind, besonders wenn gleichzeitig die eingehende Charakterisierung der Öle erfolgt.

Errata.

Seite 4, Anmerkung 12, lies Ch. Z. 37, Seite 550 (1913) statt CH. Z. 37, Seite 550 (1913).
Seite 46, Figur 16 lies No. 1c' statt No. 1c₁.

Lebenslauf.

Ich, Rudolf Schlaepfer, wurde am 22. Februar 1898 als Sohn des Ferdinand Schlaepfer, Kaufmann, und der Martha, geb. Fries in Fratte di Salerno bei Neapel geboren. Meine Heimatgemeinde ist Rehetobel, Kanton Appenzell A.-Rh.

Vom 7. bis 13. Altersjahre besuchte ich die Schweizerschule der Schweizerkolonie in Fratte di Salerno. Im Frühjahr 1911 brachten mich meine Eltern in die Schweiz zur Ausbildung. Ich absolvierte 6 Schuljahre im Schweizerischen Landerziehungsheim Schloß Glarisegg bei Steckborn am Untersee, von wo aus ich im Herbst 1917 die Aufnahmeprüfung an die Eidgenössische Technische Hochschule bestand. Dasselbst erhielt ich im März 1922 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Seitdem war ich erst als wissenschaftlicher Mitarbeiter, nachher als Assistent an der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe tätig, wo ich nebst praktischen Arbeiten zur Hauptsache die vorliegende Promotionsarbeit auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Schläpfer, Direktor der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe, ausführte.