

- ⁴⁵⁾ Howe, Journ. Amer. chem. Soc. 20, 30, 32 [1898].
⁴⁶⁾ Claus, Ann. Chem. 59, 234 [1846].
⁴⁷⁾ Claus, Bull. Acad. Petersburg IV, 453 [1832].
⁴⁸⁾ Claus, Journ. prakt. Chem. 42, 364 [1847].
⁴⁹⁾ Antony u. Lucchesi, Gazz. chim. Ital. 28, II, 139 [1898].
⁵⁰⁾ Debray u. Joly, Compt. rend. Acad. Sciences 106, I, 108 [1888].
⁵¹⁾ Gutbier u. Ransohoff, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 45, 241, 247, 261 [1905].
⁵²⁾ Gutbier u. Mitarbeiter, ebenda 95, 177 [1916]; 96, 182 [1916].
⁵³⁾ Joly, Compt. rend. Acad. Sciences 108, II, 1300 [1889].
⁵⁴⁾ Werner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 2614 [1907].
⁵⁵⁾ Sailer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 116, 209 [1921].
⁵⁶⁾ Remy, ebenda 124, 248 [1922].
⁵⁷⁾ Remy u. Breimeier, ebenda 129, 215 [1923].
⁵⁸⁾ Howe, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 333 [1924].
⁵⁹⁾ Krauss u. Kükenenthal, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 131, 358 [1923].
⁶⁰⁾ Krauss, ebenda 131, 348 [1923].
⁶¹⁾ Ruff u. Vidic, ebenda 136, 49 [1924].
⁶²⁾ Krauss u. Kükenenthal, ebenda 136, 62 [1924].
⁶³⁾ Remy u. Köhn, ebenda 137, 365 [1924].
⁶⁴⁾ Aoyama, ebenda 138, 249 [1924].
⁶⁵⁾ Krauss u. Kükenenthal, ebenda 137, 32 [1924].
⁶⁶⁾ Wöhler u. Balz, ebenda 139, 411 [1924].
⁶⁷⁾ A. Gutbier u. Niemann, ebenda 141, 312 [1924].
⁶⁸⁾ Remy u. Wagner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 493 [1927].
⁶⁹⁾ Remy u. Wagner, ebenda 61, 151 [1928].
⁷⁰⁾ Gall u. Lehmann, ebenda 60, 2491 [1927].
⁷¹⁾ Remy u. Wagner, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168, 1 [1927].
⁷²⁾ Howe, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2381 [1927].
⁷³⁾ Charonnat, Compt. rend. Acad. Sciences 181, 866 [1925].
⁷⁴⁾ Zintl u. Zaimis, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 842 [1927].
⁷⁵⁾ Gall u. Lehmann, ebenda 59, 2856 [1926].
⁷⁶⁾ Krauss, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 117, 111 [1921].
⁷⁷⁾ Howe, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2385 [1927].
⁷⁸⁾ Crowell u. Jost, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 374 [1928].
⁷⁹⁾ Krauss u. Schrader, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 165, 59 [1927].
⁸⁰⁾ Howe, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2381 [1927].
⁸¹⁾ Crowell u. Jost, ebenda 50, 374 [1928].
⁸²⁾ Howe, ebenda 49, 2381 [1927].
⁸³⁾ Crowell u. Jost, ebenda 50, 374 [1928].
⁸⁴⁾ Krauss u. Kükenenthal, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 132, 316 [1924].
⁸⁵⁾ Aoyama, ebenda 153, 246 [1926].
⁸⁶⁾ Die Verbindungen sind im Chemischen Zentralblatt 1926, I, 1385 irrtümlich von der Säure $H_2[RuCl_6]$ abgeleitet worden.
⁸⁷⁾ Manchot u. König, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 2130 [1924].
⁸⁸⁾ Krauss u. Kükenenthal, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 132, 315 [1923].
⁸⁹⁾ Remy, ebenda 113, 229 [1920].
⁹⁰⁾ Gutbier u. Trenkner, ebenda 45, 166 [1905]; A. Gutbier, ebenda 109, 202 [1920].
⁹¹⁾ Krauss, ebenda 117, 111 [1921]; 136, 62 [1924].
⁹²⁾ Ruff u. Vidic, ebenda 136, 49 [1924].

[A. 45.]

Über die Veränderungen der Transformatorenöle. II¹⁾.

II. Art der Veränderungen und gebildete Produkte.

Von Dr. TYPEKE.

Chem. Laboratorium der A. E. G. Transformatorenfabrik.

(Eingeg. 23. März 1928.)

a) Veränderungen allgemeiner Art.

Das zuerst auffallende Zeichen eines sich verändernden Öles ist, daß es dunkler wird und einen unangenehmen Geruch annimmt. Das spezifische Gewicht nimmt meist etwas zu, ebenso die Viskosität, besonders, wenn das Öl mit Stoffen, die zur Seifenbildung führen können, in Berührung kommt²⁾.

Heyd³⁾ sagt im Gegensatz dazu, daß Öle, die im geschlossenen Transformator mit Konservator verwendet würden, höchstens durch Depolymerisation und ähnliche Reaktionen etwas dünnflüssiger und flüchtiger werden. Diese den sonstigen Erfahrungen widersprechende Feststellung ist von Heyd jedoch nur an einem Öl gemacht worden. Über die Veränderung von Flammpunkt und Stockpunkt sind bei Transformatorenölen anscheinend keine Zahlen bekanntgeworden, bei Turbinenölen⁴⁾ wurden mit Ausnahme eines Öles, wo im Beginn der Stockpunkt sank, keine nennenswerten Änderungen von Flammpunkt und Stockpunkt festgestellt. Der Aschegehalt der Öle nimmt, wenn Gelegenheit zur Seifenbildung ist, im Gebrauche

zu; Säurezahl, Verseifungszahl und Teerzahl steigen im Gebrauche an⁵⁾. Bei der Menge der schwefelsäurelöslichen Bestandteile war im Gebrauche bei schwachraffinierten Ölen ein leichtes Ansteigen, bei hochraffinierten starkes Ansteigen bemerkbar⁶⁾. Die Jodzahl der Transformatorenöle nimmt nach Frank⁷⁾ im Gebrauche ab. Bei Versuchen im chemischen Laboratorium der A. E. G. Transformatorenfabrik wurde festgestellt, daß die Jodzahl bei schwachraffinierten Ölen im Gebrauch und bei der Verteerungszahloxydation großenteils ungefähr gleichblieb, bei hochraffinierten Ölen stieg sie merklich an⁸⁾. Über die Änderungen der Oberflächenspannung bzw. Emulgierbarkeit der im Betriebe und bei Oxydation liegen anscheinend keine näheren Arbeiten vor. Über die Emulgierbarkeit neuer Transformatorenöle hat Incze⁹⁾ Untersuchungen angestellt. Er hält auf Grund der Ergebnisse eine Emulgierungsprobe bei Transformatorenölen für wünschenswert. Bei Turbinenölen, bei denen die Verhältnisse in gewissem Grade ähnlich liegen, hat Stäger nähere Feststellungen gemacht¹⁰⁾. Die Emulgierbarkeit des gebrauchten Öles nahm mit steigendem Reinigungsgrad ab. Über die

¹⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 1928, 148.

²⁾ Frank, Petroleum 1924, 1490; Braunkohle 1924, Heft 29. Heyden u. Typke, Ztschr. angew. Chem. 1924, 854; Elektrotechn. Ztschr. 1924, 934; Petroleum 1924, 1324; Erdöl u. Teer 1925, Heft 1; Elektrotechnik u. Maschinenbau 1927, 293. Baader, Elektrizitätswirtschaft 1928, 55.

³⁾ Petroleum 1926, 549, 561.

⁴⁾ Baader, Baum, Sonderheft, Deutscher Verband für Materialprüfungen der Technik und Verein Deutscher Eisenhüttenleute, „Dauerversuche über die Alterung von Dampfturbinenölen“.

⁵⁾ Vgl. über die allgemeinen Veränderungen u. a. Heyden u. Typke, Elektrotechnik u. Maschinenbau 1927, 231; Erdöl u. Teer 1926, 731; Elektrotechn. Ztschr. 1927, 1225. Heyd, Petroleum 1926, 554.

⁶⁾ Heyden u. Typke, Erdöl u. Teer 1926, 731.

⁷⁾ Petroleum 1924, 1490.

⁸⁾ Heyden u. Typke, Erdöl u. Teer 1927, 471.

⁹⁾ Petroleum 1927, 1398.

¹⁰⁾ Ztschr. angew. Chem. 1926, 479/480, Sonderheft 77, D. V. M., S. 32/33.

Emulgierbarkeit gebrauchter Turbinenöle berichten auch Baader und Baum¹¹⁾. Inwieweit bei Untersuchung mittels optischer Methoden, Refraktometrie und Absorptionsspektrographie sowie mittels der Refraktolyse¹²⁾ Unterschiede bei der Veränderung der Öle feststellbar sein werden, bleibt abzuwarten.

Bei der Oxydation kann die Durchschlagfestigkeit des Öles sehr gut bleiben; es ist festgestellt worden, daß auch sehr weitgehend veränderte Öle unter der Voraussetzung, daß sie trocken und frei von mechanischen Verunreinigungen waren, sehr gute Durchschlagfestigkeiten aufwiesen¹³⁾. Auf die Wichtigkeit der Erhaltung geringer Leitfähigkeit und damit guter Isolationsfestigkeit weist Heyd¹⁴⁾ hin. Untersuchungen von Heyd zeigten, daß die sauren Teerstoffe das Isolationsvermögen des Transformatorenöls sehr ungünstig beeinflussen. In einer Tabelle gibt Heyd z. B. an, daß der elektrische Widerstand in Mega-Ohm/cm² bei 50° bei einer Teerzahl von 2,8% 1,388, von 1,8% 0,834, bei 200° bei einer Teerzahl von 1,8% 0,017, von 0,08% 1,388 und von Spuren Teerzahl 4,170 betragen habe. Heyd¹⁵⁾ hat beobachtet, daß Transformatoren mit schlechtem Öl schon bei niedriger Belastung ins Kochen kamen. Er gibt auch eine Erklärung für das Zustandekommen der hohen Temperatur bei Öl von schlechter Isolierfähigkeit¹⁶⁾. Die Leitfähigkeit der Salze der Säuren ist größer als die der metallfreien, reinen Säuren selbst¹⁷⁾.

Nach Schwenkhagen¹⁸⁾ ist das Verhältnis zwischen Verschmutzungsgrad bzw. Säurezahl und Verlustwinkel noch nicht festgelegt; er hält aber doch den Verlustwinkel eventuell für ein Kriterium zur Beurteilung eines gebrauchten Öles.

Mit der Veränderung ändert sich auch die Elementarzusammensetzung des Öles. Brauen¹⁹⁾ führt folgende Analysen an:

Ungebrauchtes Öl	C = 86,03% H = 13,23% O = 0,74%
Schlamm (aschefrei)	C = 72,92% H = 7,85% O = 19,23%.

Bei einem weit ausraffinierten Öl hat Brauen folgende Elementaranalysen erhalten:

Ursprüngliches weißes Öl	C = 85,20% H = 13,70% O = 2,10%
Zersetztes Öl (70stündige Oxydation bei 120°)	C = 83,78% H = 13,35% O = 2,97%

Abgeschiedene Säuren (18% Öl)	C = 74,10% H = 10,82% O = 15,08%
-------------------------------	----------------------------------

Stäger²⁰⁾ hat bei der Untersuchung eines Öles folgende Ergebnisse erhalten:

Öl neu	C = 86,24% H = 13,32% O = 0,23% S = 0,21%
Nach 1000stündigem Erhitzen im Kupfergefäß unter Luftzutritt	C = 83,9 % H = 13,19% O = 1,8 % S = 0,12%

Bei der Erhitzung ausgeschiedener Schlamm (7% des Öls)	C = 62,4 % H = 9,54% O = 25,92% S = 1,66%.
--	--

Der Schlamm enthielt, wie hier miterwähnt sei, 12% verseifbare Säuren. Der Rest bestand aus unverseifbaren Veränderungsprodukten.

Daß sich, wie Heyd²¹⁾ angibt, ein Unterschied zwischen der Einwirkung molekularen und durch bestimmte Katalysatoren aktivierten (nach Heyd wahr-

scheinlich atomaren) Sauerstoffs machen läßt, ist anzuzweifeln. Stäger²²⁾ gibt an, daß die gebildeten Reaktionsprodukte bei allen Katalysatoren, mit Ausnahme von Blei, die gleichen wie ohne Katalysator sind. Hill²³⁾ ist nach Stäger zum gleichen Ergebnis gekommen.

Im Gegensatz dazu schreibt Heyd²⁴⁾, daß die Oxydation in Gegenwart metallischer Katalysatoren im allgemeinen anders verlaufen kann und wird. Dabei würden sich nur diejenigen Metalloxyde als wirksam erweisen, die mindestens zwei Oxydationsstufen besitzen. Auf die Ausnahmestellung des Bleis — wegen der ziemlichen Löslichkeit seiner Salze — weist Heyd ebenfalls hin.

Neben den öllöslichen Veränderungsprodukten bilden sich auch ö unlösliche, die sich als Schlammstoffe ausscheiden. Nach Stäger²⁵⁾ tritt zuerst Säurebildung ein, dann wird die Säurebildung nicht mehr befördert, dagegen flockt sich der Schlamm aus. Auch Evers²⁶⁾ hat ähnliche Beobachtungen gemacht.

Auf den stufenweisen Verlauf des Säure- und Schlammbildungsprozesses weist auch Heyd²⁷⁾ hin; er erwähnt, daß auch die verschiedene Löslichkeit der Oxydationsprodukte in dem unveränderten Ölrest eine Rolle spielen kann.

Als Vorstufe zu dem ausgeflockten Schlamm bezeichnet Förster²⁸⁾ den kolloidal gelösten Schlamm. Rodman unterscheidet drei Arten von Schlamm²⁹⁾, verseifbaren, unverseifbaren und kohligen Schlamm. Letzterer tritt nur nach Durchschlagen auf. Auch andere Autoren haben Einteilungen des Schlamms vorgenommen³⁰⁾. Schläpfer³¹⁾ teilt die verschiedenen Schlammarten folgendermaßen ein:

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

Wegen der Schläpfer'schen Untersuchungen, bei denen er den Schlamm mittels Bleicherde und Extraktionsmitteln zerlegt hat, muß hier auf das Original verwiesen werden³²⁾. Die Ansicht Schläpfers, daß reine Paraffinkohlenwasserstoffe normalerweise keine ö unlöslichen Schlämme bilden, erscheint sehr anfechtbar. Zwischen Stäger²³⁾ und Schläpfer³¹⁾ ist darüber eine Diskussion geführt worden. Stäger hat bei Oxydation an der Luft sowohl bei Paraffin- wie bei Naphthenbasisölen Schlammbildung festgestellt; Schläpfer sucht dies auf einen Gehalt an schwefelhaltigen und harzhaltigen Verbindungen zurückzuführen. Auch bei im chemischen Laboratorium der A. E. G. Transformatorenfabrik ausgeführten Versuchen im Kleintransformator wurde bei einem hochraffinierten

²²⁾ Bull. S. E. V. 15, 93 [1924]; Ztschr. angew. Chem. 1925, 477.

²³⁾ Electrical World 81, 747 [1923].

²⁴⁾ Petroleum 1926, 556.

²⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 1925, 459; Sonderheft 77, D. V. M., S. 10.

²⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. 1925, 660.

²⁷⁾ Petroleum 1926, 557.

²⁸⁾ Elektrizitätswirtschaft 1927, 313.

²⁹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 40, 99 [1922; vgl. auch Stäger, Sonderheft 77, D. V. M., S. 7.

³⁰⁾ Stäger, BBC-Mitteil. 9, 159 [1922]; Helv. chim. Acta 6, 62, 386, 893 [1923].

³¹⁾ Diss. Zürich 1925, 48.

³²⁾ Ebenda 50/51.

³³⁾ Ztschr. angew. Chem. 1926, 313.

³⁴⁾ Ebenda 1927, 51.

¹¹⁾ Vgl. Fußnote 4.

¹²⁾ Vgl. Heyd, Sonderheft 77, D. V. M., S. 27; Petroleum 1926, 553 ff.

¹³⁾ Heyden u. Typke, Elektrotechn. Ztschr. 1924, 1059; Petroleum 1924, 142. Heyd, ebenda 1926, 550.

¹⁴⁾ Ebenda 1926, 550.

¹⁵⁾ Ebenda 1926, 561.

¹⁶⁾ Ebenda 1926, 550.

¹⁷⁾ Ebenda 1926, 551.

¹⁸⁾ Elektrizitätswirtschaft 1927, 345.

¹⁹⁾ Elektrotechn. Ztschr. 1914, Heft 6.

²⁰⁾ Sonderheft 77, D. V. M., S. 11.

²¹⁾ Ebenda, S. 28.

Paraffinbasisöl Bildung unlöslichen Schlammes festgestellt³⁵⁾. Schlammbildungen im Transformator können durch Ablagerung auf beanspruchten Teilen die Wärmeabfuhr und damit die einwandfreie Funktion des Transformators stören. Schwenkhagen³⁶⁾ weist darauf hin, daß auch die Hygroskopizität des Schlammes zu Unzulänglichkeiten Anlaß geben kann. In warmem Öl ist der Schlamm leichter löslich als in kaltem. Es ist darauf verschiedentlich hingewiesen worden³⁷⁾. Wenn man das Öl beim Zentrifugieren erwärmt, so löst sich ein Teil des schon ausgeschiedenen Schlammes wieder und zeigt sich beim Erkalten erneut³⁸⁾. Stäger³⁹⁾ hat festgestellt, daß bei Filtration in der Wärme bis zu 50% des in kaltem Öl ausfallenden Schlammes nicht abgeschieden wurden. In verschiedenen Ölartern ist der Schlamm verschieden stark löslich. Nach Heyd⁴⁰⁾ steigt die Löslichkeit der Oxydationsprodukte im Öl, je mehr sich deren Charakter von dem rein aliphatischen über den alicyclischen dem rein aromatischen nähert.

Es ist bekannt, daß man durch Zusatz von Benzin Schlamm aus Ölen ausfällen kann. Auch durch Zusatz von neuem Öl zu oxydiertem Öl kann man unter Umständen eine Ausfällung von Schlamm erreichen. Schläpfer⁴¹⁾ hat festgestellt, daß bei einem oxydierten Naphthenbasisöl auf Zusatz von neuem Paraffinbasisöl eine Fällung eintrat, während dies bei Zusatz von neuem Naphthenbasisöl nicht der Fall war. Auch auf die Fällungsversuche mit einzelnen Paraffinbasisölfractionen, die Schläpfer vornahm, sei hingewiesen. Förster⁴²⁾ hat bei einem dem Betriebe entnommenen Öl auf Zusatz von russischem Öl starke Schlammausscheidung beobachtet, auf Zusatz von amerikanischem und deutschem Öl dagegen nicht. Die Tatsache, daß unter Umständen auf Zusatz einer bestimmten Ölsorte zu gebrauchtem Öl Schlammausscheidungen auftreten können, während dies bei Zusatz anderer Ölsorten nicht der Fall ist, zwingt dazu, in Zukunft der Frage der Ölmischung mehr Aufmerksamkeit als bisher zu widmen. Frank⁴³⁾ weist darauf hin, daß die gebildeten Produkte bei Transformatoren- und Turbinenölen die gleichen sind. Es werden daher auch im folgenden öfter Arbeiten über Turbinenöle zur Ergänzung unserer Kenntnisse an Transformatorenölen herangezogen werden müssen.

Bezüglich der Art der Veränderungen in Gegenwart von Blei sei, da Blei nach den gemachten schlechten Erfahrungen als Baustoff in Transformatoren nicht mehr in Frage kommt, auf die Literatur verwiesen⁴⁴⁾. Es sei auch auf die Literaturzusammenstellungen über die Oxydation von Gurwitsch⁴⁵⁾, Schläpfer⁴⁶⁾ und Stäger⁴⁷⁾ hingewiesen.

b) Gebildete Produkte.

Zunächst seien einige allgemeinere Angaben wiedergegeben, um dann zu den Produkten im einzelnen

³⁵⁾ Heyden u. Typke, Elektrotechn. Ztschr. 1927, 1225.

³⁶⁾ Elektrizitätswirtschaft 1927, 345.

³⁷⁾ Stäger, Sonderheft 77, D. V. M. und frühere Veröffentlichungen. Schläpfer, Diss. Zürich 1925, 69.

³⁸⁾ Schwenkhagen, Elektrizitätswirtschaft 1927, 346.

³⁹⁾ Sonderheft 77, D. V. M., S. 9.

⁴⁰⁾ Petroleum 1926, 548.

⁴¹⁾ Diss. Zürich 1925, 70.

⁴²⁾ Elektrizitätswirtschaft 1927, 314; Elektrotechn. Ztschr. 1927, 41.

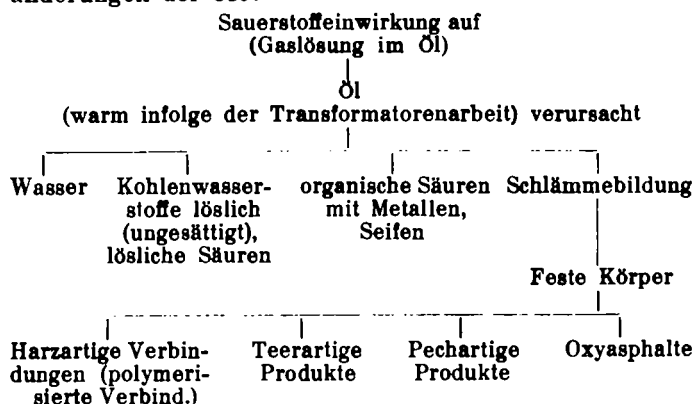
⁴³⁾ Braunkohle 1924, Heft 29; Petroleum 1924, 146.

⁴⁴⁾ Vgl. Stäger, Bull. S. E. V. 1924, Heft 3. Schläpfer, Diss. Zürich 1925, 10 u. 53. Typke, Ztschr. angew. Chem. 1928, 150. ⁴⁵⁾ l. c., S. 35–52. ⁴⁶⁾ l. c., S. 3–8 u. 11.

⁴⁷⁾ Ztschr. angew. Chem. 1926, 313.

und wie und inwieweit sie charakterisiert worden sind, überzugehen. Einige Wiederholungen werden sich dabei nicht vermeiden lassen. Nach Frank⁴⁸⁾ erfolgt die Veränderung wie folgt: 1. Bildung von Säuren und sekundären Zersetzungsprodukten und 2. Vermehrung der Einwirkungen des Sauerstoffs durch Bildung von katalytisch wirkenden Metallverbindungen. Stäger⁴⁹⁾ unterscheidet drei hauptsächliche Gruppen von Reaktionsprodukten, öllösliche Säuren, öllöslicher und ölunlöslicher Schlamm, und peroxyartige Zwischenprodukte. An anderer Stelle gibt Stäger, näher auf einzelne Produkte eingehend, folgende Reaktionsprodukte an: Wasser, hochmolekulare Säuren, sogenannte Asphaltogensäuren, Polymerisationsprodukte, Oxydationsprodukte, wie Asphaltene und Carbone⁵⁰⁾.

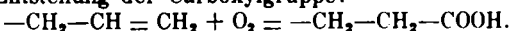
Rodman⁵¹⁾ gibt folgendes Schema für die Veränderungen der Öle:



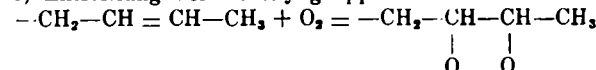
Heyd⁵²⁾ gibt folgendes Oxydationsschema (bei Oxydation durch molekularen Sauerstoff) an:

I. Bloße O₂-Anlagerung.

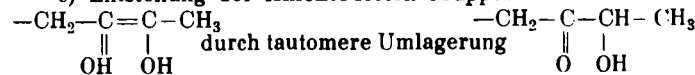
a) Entstehung der Carboxylgruppe:



b) Entstehung der Peroxydgruppe:

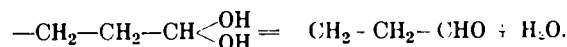
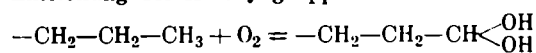


c) Entstehung der Alkohol-Keton-Gruppe:



II. O₂-Anlagerung unter Wasserabspaltung.

a) Entstehung der Aldehydgruppe:



Heyd schreibt zu diesem Schema: Reine Carboxylgruppen, d. h. echte organische Carboxylgruppen, können nur aus einer endständigen Doppelbindung entstehen. Die mittelständige Doppelbindung liefert entweder eine Peroxylbindung oder eine ungesättigte tertiäre Doppelhydroxylgruppe, die leicht enolisiert und in eine Keto-sekundäralkoholgruppe übergeht. -- Wenn diese Ausführungen auch manches Wahrscheinliche für sich haben, so muß doch darauf hingewiesen werden, daß noch kein experimenteller Beweis für die Richtigkeit der Annahmen erbracht ist.

Auf die Tatsache, daß die Doppelbindung die angreifbarste Stelle ist, ist schon früher öfter hingewiesen

⁴⁸⁾ Petroleum 1924, 1490.

⁴⁹⁾ Sonderheft 77, D. V. M., S. 9.

⁵⁰⁾ Helv. chim. Acta 1923, 62 ff.; Ztschr. angew. Chem. 1925, 476.

⁵¹⁾ Electric Journ. 51, [1923]; vgl. auch Stäger, Sonderheft 77, D. V. M., S. 7.

⁵²⁾ Petroleum 1926, 549.

worden⁵²⁾. Auch Schläpfer⁵³⁾ gibt ein Oxydationschema an.

Gurwitsch⁵⁴⁾ berichtet über die von Engler aufgestellte Theorie der Luftoxydation (oder wie sie gewöhnlich genannt würde, Autoxydation). Der eigentliche Autoxydationsprozeß ist danach ein solcher, bei dem molekularer Sauerstoff sich an einen anderen Körper anlagert. Dabei bilden sich superoxydhaltige Verbindungen, die den Sauerstoff auch als Atompaaire, also molekular gebunden, enthalten. Bei der direkten Autoxydation, wenn man es mit einem additionsfähigen Körper zu tun hat, lagert sich der molekulare Sauerstoff an diesen unter Bildung einer superoxydartigen Verbindung an. Bei indirekter Autoxydation, wenn der Körper nicht additionsfähig ist, werden zwei Wasserstoffatome abgespalten, die mit dem molekularen Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd zusammentreten. Engler hat superoxydhaltige Verbindungen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen festgestellt, Charitschkoff⁵⁵⁾ hat Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Luftoxydation von Erdöldestillaten bei gewöhnlicher Temperatur gefunden.

Vielfach ist darauf hingewiesen worden, daß bei etwa 115–120° ein kritischer Punkt für die Veränderungen der Öle liegt⁵⁶⁾. Nach Stäger⁵⁷⁾ verläuft die Reaktion unterhalb dieser Temperatur als oxydative Polymerisation; es bilden sich hochmolekulare Reaktionsprodukte sauren und neutralen Charakters. Oberhalb der kritischen Temperatur entstanden dagegen vor allem leicht flüchtige, niedermolekulare Verbindungen. Dieser Vorgang sei im Gegensatz zu der Oxydation bei niedrigerer Temperatur als destruktive Oxydation zu bezeichnen.

Heydt⁵⁸⁾ führt aus, daß die eine Gruppe der Kohlenwasserstoffe, die sogenannten ungesättigten, den molekularen Sauerstoff der Luft schon bei Temperaturen unterhalb 100° einzig unter Bildung neuer sauerstoffhaltiger Verbindungen aufnehmen, während die andere Gruppe, die gesättigten Kohlenwasserstoffe, dieses erst bei höheren Temperaturen, und zwar unter Wasserabspaltung, tun. Es ist jedoch dazu zu bemerken, daß auch Öle, die mit beträchtlichen Mengen rauchender Säure behandelt sind, also bestimmt keine nennenswerten Mengen ungesättigter Verbindungen enthalten, sich auch bei Temperaturen unter 100° schon beträchtlich oxydieren können.

Frank⁵⁹⁾ gibt an, daß es nach seinen und Harries' Beobachtungen nicht zutrifft, daß die sogenannten gesättigten Kohlenwasserstoffe erst bei höheren Temperaturen zur Oxydation neigen. Bei Versuchen in Kleintransformatoren, die bei einer Durchschnittstemperatur von 95° durchgeführt wurden, zeigten gerade weitausraffinierte Öle sehr starke Veränderungen⁶⁰⁾.

Die Zerstörung der Baumwolle und Papierisolation im Transformator hängt nach Stäger⁶¹⁾ nicht nur von der Säurebildung im Öl ab; wichtiger ist nach seiner Auffassung der direkte Oxydationsvorgang und damit die Bildung der Oxycellulose.

Die bei der Oxydation der Baumwollfaser auftretenden Oxydationsprodukte sind nach Stäger⁶²⁾ peroxydartige Verbindungen. Über die Verminderung der Festigkeit der Baumwolle vergleiche außerdem Stäger⁶³⁾, Schläpfer⁶⁴⁾, Heyd⁶⁵⁾ u. a.

Die mit Ozon und anderen Oxydationsmitteln, wie Natriumsuperoxyd erhaltenen Veränderungsprodukte können im folgenden zur Vermeidung zu großen Umfanges der Arbeit nicht besprochen werden. Auch die Arbeiten über die Oxydation von Paraffin können nicht immer zum Vergleich mit den Transformatorenölen herangezogen werden. Es sei betreffs dieser Punkte auf die schon erwähnten ausführlichen Ausführungen von Gurwitsch⁶⁶⁾ verwiesen.

1. Wasser.

Es sei hier die Besprechung der einzelnen bisher charakterisierten Veränderungsprodukte mit dem Wasser begonnen. Schon Brauen⁶⁷⁾ hat auf die bei der Oxydation hochraffinierter Öle in starkem Maße auftretende Wasserbildung hingewiesen. Er führt das Auftreten von Wasser auf die unter Wasserabspaltung vor sich gehende Bildung der Persäuren aus den Kohlenwasserstoffen des Mineralöles zurück. Schläpfer⁶⁸⁾ erwähnt ebenfalls das Entstehen von Wasser bei der Oxydation hochraffinierten Öls. Die Wassermengen waren so beträchtlich, daß heftiges Stoßen des Kolbeninhalts auftrat. Bei Versuchen im chemischen Laboratorium der A. E. G. Transformatorenfabrik⁶⁹⁾ trat bei der Oxydation hochraffinierten sowohl Paraffinbasis- wie Naphthenbasisöls ebenfalls starke Wasserbildung auf.

Beim Naphthenbasisöl wurde mehr Wasser festgestellt als bei dem Paraffinbasisöl. Im Gegensatz zu dieser Feststellung ist nach Schläpfer bei Naphthenbasisölen die Wasserbildung sehr gering⁷⁰⁾. Auch bei schwachraffiniertem Öl ist, wenn auch in wesentlich geringerem Maße, bei genügendem Fortschreiten der Oxydation eine Wasserbildung anzunehmen.

Heyd⁷¹⁾ weist darauf hin, daß auch die aus primär gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstandenen Oxydationsprodukte bei höherer Temperatur sekundär Wasser abspalten können. Unter den beim Betriebe der Transformatoren vorliegenden Verhältnissen dürfte jedoch in den weitaus meisten Fällen zumindest bei schwachraffiniertem Öl die Wasserbildung aus dem Öl gegenüber der durch die Hygroskopizität des Öls verursachten Wasseraufnahme zurücktreten.

Heyd⁷²⁾ weist darauf hin, daß das Wasser, als Körper höherer Dielektrizitätskonstante, im Öl im dielektrischen Feld sich ähnlich wie eine Kerbe in einem Zerreißstab benimmt. Die Dielektrizitätskonstante der anderen Oxydationsprodukte ist geringer als die von Wasser, so daß ihre Wirkung viel schwächer sei. Im homogenen Dielektrikum, wenn die Oxydationskörper gelöst sind, ist die Beeinflussung der Durchschlagsfestigkeit — auch bei hoher Temperatur — sehr gering⁷³⁾.

Auf einige Arbeiten über den Einfluß des Wassers auf die elektrischen Eigenschaften des Öles wurde bereits früher hingewiesen⁷⁴⁾, hier seien noch die ausführ-

⁵²⁾ Z. B. Heyden u. Typke, Elektrotechn. Ztschr. 1924, 889; Petroleum 1924, 1377.

⁵³⁾ I. c., S. 12.

⁵⁴⁾ I. c., S. 47.

⁵⁵⁾ Nephthjanoe Djelo 1911, Nr. 8.

⁵⁶⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 1928, 149.

⁵⁷⁾ Ztschr. angew. Chem. 1926, 314; Sonderheft 77, D. V. M., S. 8; Helv. chim. Acta 1923, 386.

⁵⁸⁾ Petroleum 1926, 549.

⁵⁹⁾ Ebenda 1926, 558.

⁶⁰⁾ Heyden u. Typke, Elektrotechn. Ztschr. 1927, 1225.

⁶¹⁾ Sonderheft 77, D. V. M., S. 10.

⁶²⁾ Sonderheft 77, D. V. M., S. 11; Ztschr. angew. Chem. 1926, 313.

⁶³⁾ I. c., S. 55 ff.

⁶⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 1926, 313/314.

⁶⁵⁾ Petroleum 1926, 551.

⁶⁶⁾ I. c., S. 33 ff.

⁶⁷⁾ Elektrotechn. Ztschr. 1914, Heft 6.

⁶⁸⁾ Diss. Zürich 1925, 26.

⁶⁹⁾ Heyden u. Typke, Erdöl u. Teer 1927, 108.

⁷⁰⁾ I. c., S. 7.

⁷¹⁾ Petroleum 1927, 549.

⁷²⁾ Petroleum 1926, 550.

⁷³⁾ Vgl. Fußnote 13.

⁷⁴⁾ Typke, Ztschr. angew. Chem. 1923, 151.

lichen Angaben von Stäger⁷⁵⁾ und Toriyamas⁷⁶⁾, wo auch viele Literaturangaben zu finden sind, erwähnt. Aus der Arbeit Toriyamas ist hervorzuheben, daß der Wassergehalt die Leitfähigkeit in ganz außerordentlich weiten Grenzen ändert, während die Durchschlagsfestigkeit nicht entfernt in dem Maße beeinflußt wird.

2. Säuren.

Die gebildeten Säuren können sowohl im Öl gelöst als auch im ausgefallenen Schlamm enthalten sein oder als flüchtige Säuren fortgehen. Zuerst sollen hier die im Öl und Schlamm enthaltenen Säuren besprochen werden; die flüchtigen Säuren werden gesondert behandelt werden, da dabei einige abweichende Momente erörtert werden müssen.

Charitschkoff⁷⁷⁾ hat bei Oxydation von Kerosin und seinen Fraktionen in Gegenwart von Alkali bei 150° neben geringen Mengen gewöhnlicher Naphthensäuren die Bildung von Säuren vom spezifischen Gewicht über 1, die eine ganze Anzahl charakteristischer Reaktionen gaben, die im einzelnen hier aufzuführen zu weit führen würde, erhalten. Da sie sich unter Harzbildung leicht zersetzen, hat Charitschkoff ihnen den Namen Asphaltogensäuren gegeben. Nach Charitschkoff sind sie aus zwei Molekülen Naphthen durch Oxydation gebildet worden, weshalb auch vorgeschlagen worden ist, sie Polynaphthensäuren zu nennen. Charitschkoff hat bei Oxydation einer Fraktion 164–166° eine Säure erhalten, die 1025 spezifisches Gewicht, 74,87–75% C und 8,42–9,33% H und ein mittleres Molekulargewicht von 397 hatte, was etwa der Formel $C_{24}H_{34}O_4$ entsprechen würde. Nach dem bei direkter Titration und bei Rückverseifung des Essigesters festgestellten Verbrauch an Alkali spricht Charitschkoff die Säure als einbasische, dreiatomige Säure an. Gurwitsch⁷⁸⁾ hält diese Behauptung jedoch für ungenügend begründet. Bei der Oxydation von Paraffin erhielt Charitschkoff Säuren, deren Verhalten von dem dieser Säuren ganz verschieden war. Wenn diese Feststellungen Charitschkoffs, die mit Transformatorenöl an sich wenig zu tun haben, hier ausführlich behandelt werden, so ist dies deshalb geschehen, weil von einigen Autoren Veränderungsprodukte des Transformatorenöls ebenfalls als Asphaltogensäuren angesprochen werden.

Mead und seine Mitarbeiter⁷⁹⁾ haben festgestellt, daß beim Erhitzen in offenen Proberöhren bei 150° die Säureentwicklung bei niedrigen Anfangsaciditäten autokatalytisch erfolgt, nicht aber bei hohen Anfangsaciditäten, wie sie durch Zumischung schlechten, gebrauchten Öls erzeugt werden kann.

Tütünnikoff⁸⁰⁾ hat Feststellungen über die Molekulargröße der bei der Oxydation von Vaselineöl erhaltenen Säuren gemacht.

Brauen hat bei Oxydation hochraffinierten Öls⁸¹⁾ die Bildung sehr reaktionsfähiger Säuren beobachtet, die nach ihm die Eigenschaften von Persäuren haben. Sie scheiden aus angesäuerten Jodkaliumlösungen Jod aus, oxydieren Ferro- zu Ferrisalzen und zerstören Substanzen wie Kork und Gummi.

Nach Stäger⁸²⁾ entstehen normalerweise bei der Oxydation der Transformatorenöle keine Fettsäuren, sondern Asphaltogensäuren. Die Asphaltogensäuren müssen nach ihm als ungesättigte Oxycarbonsäuren angesehen werden. Die von Stäger vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen ergaben bei Säuren aus Paraffinbasisölen eine ähnliche Molekulargröße wie bei Säuren aus Naphthenbasisölen⁸³⁾. Aus hochraffinierten Ölen entstehen nach Stäger Fettsäuren u. ä.⁸⁴⁾.

Schläpfer⁸⁵⁾ hat bei Oxydation eines aus russischem Naphthenöl gewonnenen Kohlenwasserstoffgemisches Säuren erhalten, die er für identisch mit den von Charitschkoff gewonnenen Asphaltogensäuren hält. Die von Schläpfer aus höher siedenden Kohlenwasserstoffen erhaltenen Säuren waren fest, während die Charitschkoffs aus Kerosin sirupartig waren. Die Polynaphthensäuren sind nach Schläpfer⁸⁶⁾ schwefelfreie verseifbare Säuren. In heißem Öl sind sie stärker löslich als in kaltem; durch Benzin sind sie ausfällbar. Bei der Weiteroxydation unter Erhitzung lagern sie sich in verseifbare Anhydride und nachher in Asphaltogene um.

Aus Paraffinbasisölen werden nach Schläpfer⁸⁷⁾ durch Oxydation Säuren der Fettsäurenreihe erhalten. Sie sind durch Benzin nicht fällbar. Aus den Fettsäuren können sich nach ihm sekundäre Carboide bilden. Bei Naphthenölen hat Schläpfer⁸⁸⁾, soweit sich dem Geruch nach urteilen ließ, daneben ebenso wie aus Paraffinbasisölen, Ameisen-, Essig-, Valeriansäure usw. erhalten.

Auch bei Naphthenölen, die im chemischen Laboratorium der A. E. G. Transformatorenfabrik längere Zeit dem Licht ausgesetzt waren, waren ebenso wie bei Paraffinölen durch den Geruch Fettsäuren feststellbar⁸⁹⁾. Nach Heyd⁹⁰⁾ können je nach dem oxydierten Ausgangsstoff, ob offenkettig oder cyclisch, Fettsäuren, Naphthensäuren, Harzsäuren, aromatische Säuren und andere noch unbekannte Säuretypen entstehen. Das Verhalten der Carbonsäuren könne durch nichtangegriffene Bestandteile, die als Lösungsmittel wirken, nach Forschungen von Hantsch über echte und Pseudosäuren, maßgebend beeinflußt werden. Heyd⁹¹⁾ hat bei der Untersuchung eines Oxydationsproduktes 80,0% C, 9,4% H, den Rest hauptsächlich O neben einigen Zehntelprozent N und S, entsprechend der Formel $C_{20}H_{30}O_2$, erhalten. Diese Formel würde der Abietinsäure entsprechen. Bei einer höher oxydierten Säure erhielt Heyd 65% C, 8,3% H, entsprechend etwa der Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Heyd schließt daraus, daß die Säure eine Art Oxyabietinsäure darstellen dürfte. Bei der Destillation verhielten sich diese Säuren wie Colophonium. Auch ließen sie sich, ähnlich wie Colophonium, leicht polymerisieren. Eichwald⁹²⁾ hält dies jedoch für die Konstitution noch nicht für beweisend, insbesondere, da Tausz⁹³⁾ nachgewiesen hat, daß im Erdöl überhaupt keine Terpene vorkommen. Frank⁹⁴⁾ spricht sich ebenso aus. Digby⁹⁵⁾ hat im Schlamm aus Trans-

⁷⁵⁾ Sonderheft 77, D. V. M., S. 13 ff.

⁷⁶⁾ Arch. Elektrotechn. 1927, 31.

⁷⁷⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 1908, 1413, 1757; 1909, 345 [russ.]; Chem.-Ztg. 1909, 1165. Vgl. auch Gurwitsch, Wissenschaftl. Grundlagen d. Erdölverarbeitung, 2. Aufl., 37/38.

⁷⁸⁾ I. c., S. 38.

⁷⁹⁾ Ind. engin. Chemistry 1927, 1240; Chem. Ztrbl. 1928, I, 613.

⁸⁰⁾ Ztschr. angew. Chem. 1924, 302.

⁸¹⁾ Elektrotechn. Ztschr. 1914, Heft 6. Vgl. auch Gurwitsch, I. c. 36.

⁸²⁾ Helv. chim. Acta 1923, 62; Bull. S. E. V. 1924, 93; Sonderheft 77, D. V. M., S. 6.

⁸³⁾ Ztschr. angew. Chem. 1926, 313. ⁸⁴⁾ Ebenda 1925, 477.

⁸⁵⁾ I. c., S. 629.

⁸⁶⁾ I. c., S. 11.

⁸⁷⁾ I. c., S. 11.

⁸⁸⁾ I. c., S. 7.

⁸⁹⁾ Heyden u. Typke, Petroleum 1926, 1024; 1927, 1131; Elektrizitätswirtschaft 1927, 328.

⁹⁰⁾ Petroleum 1926, 549.

⁹¹⁾ Ebenda 1926, 552.

⁹²⁾ Ebenda 1926, 559.

⁹³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1573 [1919].

⁹⁴⁾ Petroleum 1926, 558.

⁹⁵⁾ Journ. Soc. chem. Ind. II, 33 [1915].

formatorenöl kristallinische, ungesättigte Säuren festgestellt, die in Petroläther unlöslich sind und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 291 haben.

Markusson und Bauernschäfer⁹⁶⁾ haben die bei 70stündiger Erhitzung unter Sauerstoffeinleiten auf 120° erhaltenen Teerstoffe näher untersucht. Bei einem normalen Transformatorenöl, das ihrer Angabe nach in unraffiniertem Zustande verwendet wurde, haben sie mit Kießlingscher Lauge, die vor dem Ansäuern zur Entfernung anhaftenden Mineralöls mit Petroläther ausgeschüttelt war, herausgenommene Teerstoffe mittels Normalbenzins in 60% lösliche und 40% unlösliche Säuren zerlegt. Das Verhalten der benzinlöslichen Säuren wies auf Vorliegen von Oxy-naphthensäuren hin; sie hatten Säurezahl 66, Verseifungszahl 130, Acethylzahl 58, Jodzahl 16. Das mittlere Molekulargewicht betrug (nach Rast) 285; die Kupfersalze waren in Benzin mit grüner Farbe völlig löslich. Im Gegensatz zu normalen Naphthensäuren hatten sie ein spezifisches Gewicht über 1 und bildeten mit Schwefelsäure und Formaldehyd keinen Formolit. Die benzinunlöslichen asphaltartigen Säuren aus dem normalen Öl hatten nahezu die gleiche Säurezahl und Jodzahl wie die benzinlöslichen, dagegen etwa doppelt so hohe Verseifungs- und Acethylzahl (265 und 127). Offenbar seien sie aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Naphthylenen, durch Zusammenschluß zweier Moleküle unter Einlagerung von Sauerstoff entstanden. — Aus dem Weißöl haben Markusson und Bauernschäfer in gleicher Weise die Säuren, und zwar eine weit größere Menge, gewonnen. In Benzin waren nur 10% unlöslich. Die benzinlöslichen Säuren hatten Säurezahl 121, Verseifungszahl 240, Acethylzahl 44, Jodzahl 16 und mittleres Molekulargewicht (nach Rast) 357. Das spezifische Gewicht war 1,014, Formolitbildung trat beim Behandeln mit Formaldehyd und Schwefelsäure nicht ein. Der Peroxydgehalt war gering, es wurde (in den mit Lauge behandelten Säuren) ein Gehalt an aktivem Sauerstoff von 0,06% gefunden, während er im ungelagerten Öl 0,24% gewesen war.

Frank⁹⁷⁾ fand in einem Transformatorenölschlamm beachtliche Mengen wohlkristallisierten, essigsauren Zinks neben einigen höher molekularen Säuren der gleichen Reihe bis hinauf zu C₆ und C₇. Ameisensäure wurde auch gefunden, nicht dagegen die Salze der Säuren C₆ und C₇. In über den Spulen abgeschiedenen Stoffen konnte Frank keine Säuren über C₆ nachweisen.

Etwas weiter unten sagt Frank davon: Die Salze sind fast restlos Zinkacetat, Zinkformiat und Propionat, während sich Buttersäure nur unsicher in Spuren nachweisen ließ.

Eingehende Feststellungen hat Frank auch an Turbinenölen gemacht⁹⁸⁾. Er hat aus dem in Aceton löslichen Teil eines Schlammes, der sich als Eisensalz erwies, eine Säure gewonnen, die bei der Elementaranalyse C = 75,7%, H = 8,3%, O = 16,0% ergab und das mittlere Molekulargewicht 448,3 hatte. Es könnte danach die allerdings nicht sehr wahrscheinliche Dioxy-carbonsäure C₂₂H₁₇O₄ sein. Die Säure war nach der Abscheidung z. T. in ein Lacton übergegangen. Aus dem letzten Schlammrückstand machte Frank mittels Äther-Salzsäure Säuren frei, die das mittlere Molekulargewicht 310 hatten und 68,86% C, 7,4% H und 23,8% O enthielten. Es könnte also eine Trioxycarbonsäure

C₁₈H₁₃O₅ vorliegen. Außerdem hat Frank in dem Turbinenölschlamm niedere Fettsäuren, insbesondere Essigsäure, nachgewiesen.

Frank⁹⁹⁾ sagt von seinen Arbeiten zusammenfassend: „Noch nicht gefaßt werden konnten die letzten gasförmigen Stoffe, wie Kohlensäure, wohl aber ganz eindeutig in beträchtlichen Mengen die Zwischenstufen, herab bis zur Baldriansäure, Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure und dem Formaldehyd. Die genannten Säuren finden sich meist als Metallsalze und nur vereinzelt in kleinen Mengen noch als freie Säuren in besonders schädlicher Form. Neben den genannten Fettsäuren wurden auch noch Monocarbonsäuren mit 8 und 9 Kohlenstoff vereinzelt wahrscheinlich gemacht. Eine andere Zersetzungsarbeit, von der bisher aber noch nicht nachgewiesen werden konnte, daß sie eine Zwischen- oder Vorstufe für die Monocarbonsäuren der Essigsäurereihe ist, wurde vom Sauerstoff geleistet bei der Bildung hochmolekularer Säuren mit einem Sauerstoffgehalt zwischen etwa 18% bis zu 23%. Nach den Elementaranalysen und einigen anderen Reaktionen dürften in der Hauptsache Oxy-carbonsäuren vorliegen. Es erscheint mir aber gewagt, schon heute über die Konstitutionen dieser komplizierten Säuren zu sprechen, trotz mancherlei Anhalte.“

Es wurde schon eingangs darauf hingewiesen, daß die Öle bei den Veränderungen einen unangenehmen Geruch annehmen. Dieser rührt z. T. von den sich bildenden flüchtigen Säuren her. Stäger¹⁰⁰⁾ weist verschiedentlich darauf hin, daß bei der Oxydation über 120° verhältnismäßig große Mengen flüchtiger Säuren gebildet werden. Bei der Verteerungszahloxydation eines Weißöls hat er 4,5% flüchtige Säuren festgestellt. Besonders eingehende Beobachtungen hat Schläpfer¹⁰¹⁾ gemacht. Er arbeitete so, daß die bei der Oxydation mit dem Sauerstoffstrom entweichenden flüchtigen Säuren mit einer bestimmten Menge n/-alkoholischen Lauge aufgefangen und die verbrauchte Lauge durch Zurücktitation festgestellt wurde. Schläpfer hat bei verschiedenen Ölen und Ölgemischen nach 70stündiger Oxydation bei 90, 120 und 150° die flüchtigen Säuren bestimmt. Bei 90° waren noch keine flüchtigen Säuren gebildet, bei 120 und 150° waren sie, besonders bei hochraffiniertem Paraffinbasisöl¹⁰²⁾, schon stark gestiegen. Die Säurezahl betrug bei dem hochraffinierten Paraffinbasisöl nach stündiger Oxydation bei 120° unter Sauerstoffeinleiten 10,7, bei 150° 26,4. Bei dem verwandten Naphthenbasisöl, das, wie gesagt, kein eigentliches hochraffiniertes Öl war, betrugen die Säurezahlen 1,26 bzw. 4,9. Bei je zwei sehr wenig weitgehend raffinierten Paraffin- und Naphthenbasisölen, die nur auf eine verhältnismäßig hohe Verteerungszahl raffiniert waren, lagen die ermittelten Mengen an flüchtigen Säuren etwa ebenso hoch.

In den bei der Oxydation hochraffinierten Paraffinbasisöls aufgefangenen flüchtigen Säuren konnte Schläpfer¹⁰³⁾ durch den Geruch Ameisensäure, Essigsäure und Valeriansäure feststellen.

⁹⁶⁾ Sonderheft 77, D. V. M., S. 34.

⁹⁷⁾ B. B. C. Mitt. 1925, 133; Ztschr. angew. Chem. 1926, 314.

¹⁰¹⁾ a. a. O. S. 20, 27, 29, 30, 31, 42.

¹⁰²⁾ Ein hochraffiniertes Naphthenbasisöl wurde bei diesen Versuchen nicht benutzt; die von Schläpfer als hochraffiniert bezeichneten Öle 10, 11, 12, 13 sind tatsächlich schwachraffinierte Öle, die etwa den deutschen Lieferbedingungen entsprechen. Ein hochraffiniertes Naphthenbasisöl ist nur das von Schläpfer unter die Paraffinbasisöle eingereihte, aus russischem Rohöl hergestellte Öl 6.

¹⁰³⁾ l. c., S. 26.

⁹⁸⁾ Petroleum 1926, 573.

⁹⁷⁾ Petroleum 1926, 570/571; Erdöl u. Teer 1926, 252.

⁹⁶⁾ Petroleum 1926, 569/570; Erdöl u. Teer 1926, 251.

Lazar¹⁰⁴⁾ weist darauf hin, daß es vorteilhaft wäre, bei der Verteerungszahloxydation mit Rückflußkühlung zu arbeiten, ein Prinzip, das beim Sludge-Test bereits angewandt wird. Bei Versuchen im chemischen Laboratorium der A. E. G. Transformatorenfabrik¹⁰⁵⁾ wurden bei einem Teil der Versuche die mit dem Sauerstoff flüchtigen Säuren in einem dahintergeschalteten Kolben mit dem gleichen kalten Öl aufgefangen. Durch Wägung ließen sich die so aufgefangenen flüchtigen Stoffe natürlich nicht bestimmen, da sie bei der vor der Wägung notwendigen Trocknung sich zu einem großen Teil verflüchtigten. Die in dem vorgeschalteten Kolben mit kaltem Öl ermittelten Säurezahlen betrugen, nachdem das eigentliche Versuchsol 70 Stunden unter Sauerstoff-einleiten auf 120° erhitzt worden war, bei schwachraffinierten Ölen bis zu 0,14, bei hochraffinierten Ölen bis zu 1,8, als Säurezahl bestimmt. Bei weiteren Versuchen wurde ebenso, wie es Schläpfer getan hatte, ein Kolben mit einer abgemessenen Menge n/2-alkoholischer Lauge vorgelegt und die verbrauchte Laugenmenge mittels Rücktitration ermittelt. Es wurden als Indikatoren sowohl Phenolphthalein, das bekanntlich schon auf Kohlensäure reagiert, wie Methylorange, das ein Indikator nur für stärkere Säuren ist, verwandt. Bei den auf Verteerungszahl raffinierten Ölen wurde nur bei einem sehr schlecht raffinierten Öl¹⁰⁶⁾, bei Verwendung von Methylorange als Indikator, überhaupt ein Verbrauch an Lauge festgestellt, während bei Phenolphthalein, mit Ausnahme wiederum dieses einen Öles, nicht mehr als, auf zur Oxydation angewandte Ölmenge berechnet, 0,14 Säurezahl entspricht, an Laugenverbrauch ermittelt wurden. Bei hochraffinierten Paraffin- und Naphthenbasisölen entsprach der Verbrauch an Lauge, auf oxydiertes Öl berechnet, mit Methylorange als Indikator etwa 0,4, mit Phenolphthalein ziemlich gleichmäßig 1,8 Säurezahl, wobei es allerdings nicht ganz sicher ist, ob in dem vorgelegten Kolben ein genügender Laugenüberschuß vorhanden war. Butkow¹⁰⁷⁾ hat Ermittlungen über die bei Druckoxydation mit Sauerstoff gebildete Kohlensäure (und Kohlenoxyd) angestellt. Bei schwachraffinierten Ölen trat keine Bildung ein, bei hochraffinierten Ölen war sie sehr groß.

3. Sonstige Veränderungsprodukte.

Auf das Auftreten von Seifen ist im vorhergehenden, insbesondere bei der Besprechung der Säuren, schon so oft hingewiesen worden, daß hier nur noch einige Literaturstellen darüber angeführt zu werden brauchen¹⁰⁸⁾. Besonders in den Schlammstoffen lassen sich oft hohe Seifengehalte feststellen¹⁰⁹⁾.

Für das Vorhandensein sonstiger Veränderungsprodukte sind eigentlich recht wenig Beweise erbracht worden. Alkohol-, aldehyd- und ketonartige Verbindungen sollen als Zwischenprodukte auftreten¹¹⁰⁾. Formaldehyd hat Frank¹¹¹⁾ beobachtet. — Asphaltene und Carbene sollen sich nach Stäger¹¹²⁾

bilden. Nach Schläpfer¹¹³⁾ lagern sich Polynaphthensäuren bei Weiteroxydation unter Erhitzung in verseifbare Anhydride und nachher in Asphaltogeneum. Über das Auftreten carboidähnlicher Stoffe berichtet ebenfalls Schläpfer¹¹⁴⁾. Die von ihm als solche angesehenen Stoffe sind spröde und hart und in keinem organischen Lösungsmittel mehr löslich. — Frank¹¹⁵⁾ gibt an, daß der Abbau in einzelnen Fällen bis auf Ruß und Koks als feste Stoffe gehen kann. Wasserstoffsuperoxydbildung bei der Oxydation von Erdöldestillaten hat Charitschkoff¹¹⁶⁾ beobachtet.

4. Ölbestandteile, aus denen die Veränderungsprodukte entstehen.

Die Frage, aus welchen Ölbestandteilen die verschiedenen Veränderungsprodukte entstehen, ist im vorhergehenden schon verschiedentlich berührt worden. Hier seien noch einige Literaturstellen darüber zusammenhängend angeführt. Schläpfer¹¹⁷⁾ schreibt in der Zusammenfassung seiner Arbeit darüber:

a) Reine Paraffinkohlenwasserstoffe gehen bei der Oxydation in Säuren mit Fettsäurecharakter über, bilden aber normalerweise keine öllunlöslichen Schlämme. Außerdem entstehen Alkohole, Wachsester, Wasser und Kohlensäure.

b) Reine hochmolekulare cyclische Kohlenwasserstoffe (Naphthene und Polynaphthene) werden bei der Oxydation in saure Körper übergeführt, die im unveränderten Öl 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 Naphthen- und Paraffinbasisölen wird die Säurebildung aus den Paraffinbasisölen stark hinten gehalten, die Schlamm-bildung kann dagegen verstärkt werden. Dasselbe kann eintreten nach der Zumischung von harzartigen, schwefelhaltigen Verbindungen zu hochraffinierten Paraffinbasisölen.

d) Enthalten die Paraffinbasis- oder die Naphthenbasisöle 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.

Nach Schläpfer¹¹⁸⁾ spalten schwefelhaltige Schlämme und Polynaphthensäuren während ihrer Entstehung Kohlensäure sowie geringe Mengen flüchtige und öllösliche Säuren ab.

Wegen der experimentellen Beweise, mit denen Schläpfer diese Theorien begründet, muß auf seine Dissertation selbst verwiesen werden.

Die von Heyd aufgestellten Theorien sind schon bei den bei der Veränderung gebildeten Produkten besprochen worden¹¹⁹⁾. Im übrigen sei, abgesehen von dem in den vorhergehenden Abschnitten Gesagten, betreffs der Ölbestandteile, aus denen sich die Veränderungsprodukte bilden, auf die von Gurwitsch¹²⁰⁾ und Schläpfer¹²¹⁾ zusammengestellte Literatur verwiesen.

¹⁰⁴⁾ Erdöl u. Teer 1926, 188. ¹⁰⁵⁾ Ebenda 1927, 107.

¹⁰⁶⁾ Neben einer Verteerungszahl von 0,36 bildete es bei der Verteerungszahloxydation 2% Schlamm.

¹⁰⁷⁾ Erdöl u. Teer 1927, 551.

¹⁰⁸⁾ Frank, Petroleum 1924, 1490; Braunkohle 1924, Heft 29; Petroleum 1926, 570; Erdöl u. Teer 1926, 252; Sonderheft 77, D. V. M., S. 34. Stäger, Sonderheft 77, D. V. M., S. 6. Heyden u. Typke, Ztschr. angew. Chem. 1924, 854; Elektrotechn. Ztschr. 1924, 934; Petroleum 1924, 1324; Erdöl u. Teer 1925, Heft 1; Elektrotechnik u. Maschinenbau 1927, 293.

¹⁰⁹⁾ Stäger, Sonderheft 77, D. V. M., S. 11.

¹¹⁰⁾ Stäger, Ztschr. angew. Chem. 1925, 476.

¹¹¹⁾ Sonderheft 77, D. V. M., S. 34.

¹¹²⁾ Helv. chim. Acta 1923, 62; Ztschr. angew. Chem. 1925, 476.

¹¹³⁾ l. c., S. 11.

¹¹⁴⁾ l. c., S. 28, 53.

¹¹⁵⁾ Sonderheft 77, D. V. M., S. 34.

¹¹⁶⁾ Neftjanoe Djelo 1911, Nr. 8; vgl. Gurwitsch, l. c., S. 48.

¹¹⁷⁾ l. c., S. 75; vgl. auch S. 8, 10, 32, 40, 41.

¹¹⁸⁾ l. c., S. 11.

¹¹⁹⁾ Petroleum 1926, 549.

¹²⁰⁾ l. c., S. 33–50.

¹²¹⁾ l. c., S. 10.

III. Schutzmaßnahmen zur Verhütung der Veränderungen des Öles.

Die Schutzmaßnahmen, die man zur Verhütung der Veränderungen des Öles trifft, lassen sich in zwei Klassen einteilen,

- a) solche, die einen Ausschluß des Sauerstoffs bezwecken, und
- b) solche, durch die die Oxydation beschleunigenden Faktoren ausgeschaltet, bzw. wenigstens gehemmt werden sollen.

a) Ausschaltung des Sauerstoffs.

Von den ersteren ist in erster Linie die Anbringung eines Ausdehnungsgefäßes zu nennen. Der Transformator ist durch ein Rohr mit einem liegenden Gefäß verbunden, das groß genug ist, um das bei Erwärmung des Transformators übertretende Öl aufzunehmen. Der Transformator wird so weit gefüllt, daß schon in der Kälte etwas Öl in dem Ausdehnungsgefäß steht. Durch das Ausdehnungsgefäß wird die direkte Berührung des heißen Öls mit der Luft verhindert. Die Erhöhung der Lebensdauer der Öle durch das Ausdehnungsgefäß ist sehr bedeutend. Schendell¹²²⁾ gibt an, daß von 322 schadhaf gewordenen Netztransformatoren mit Ausdehnungsgefäß nur 10,6% unbrauchbares Öl enthielten, während es von 240 ohne Ausdehnungsgefäß 36,7% waren. Schwenkhagen¹²³⁾ weist ebenfalls auf die günstige Wirkung des Ausdehnungsgefäßes hin.

Die Fernhaltung des Luftsauerstoffs vom Öl wurde auch durch Anordnung einer Atmosphäre von Stickstoff oder einem anderen indifferenten Gas oberhalb des Öles zu lösen versucht^{124, 125)}. Auch die Anbringung von Stoffen, die den Sauerstoff absorbieren, in den Atmungs- wegen des Transformators, teilweise in Verbindung mit besonderen Apparaturen, oder die Anbringung eines Atmungssackes oder mit dem Transformator verbundenen Gasometers ist vorgeschlagen worden.

Nach dem erloschenen D. R. P. 444 524 der Siemens-Schuckertwerke wird der Raum über dem Öl mit neutralem Gas gefüllt und eine Überlaufeinrichtung, die nur bei Belastung Öl in die Wärmeaustauschkörper treten läßt, angeordnet.

Versuche im chemischen Laboratorium der A. E. G. Transformatorenfabrik ergaben, daß Öle, aus denen der Luftsauerstoff durch Einleiten von Stickstoff oder einem anderen indifferenten Gas entfernt war, nicht mehr zu Veränderungen neigten¹²⁶⁾. Untersuchungen von Rodman und Maude¹²⁷⁾ ergaben, daß Öle, die durch längeres Durchleiten von Stickstoff vom Sauerstoff befreit waren und unter Stickstoffatmosphäre gehalten wurden, auch bei längerem Betrieb völlig intakt bleiben.

b) Ausschaltung bzw. Hemmung der die Oxydation beschleunigenden Faktoren.

Weit zahlreicher noch sind die Maßnahmen, die man zur Ausschaltung bzw. Hemmung der die Oxydation beschleunigenden Faktoren anwendet. Durch Niedrighaltung der Temperatur der Transformatoren läßt sich

die Lebensdauer der Ölfüllung stark verlängern. Deshalb wird für gute Kühlung gesorgt; der Kasten wird mit Kühlrippen versehen, bei Transformatoren höherer Leistung verwendet man Wasserkühlung¹²⁸⁾. In Amerika verwendet man zur Niedrighaltung der Temperatur weit größere Ölfüllungen als bei uns; der Preis der Ölfüllung fällt dort, im Ursprungslande des Öls, nicht so sehr ins Gewicht. Es werden dort selbstkühlende Transformatoren weit höherer Leistung als bei uns gebaut¹²⁹⁾.

Bayer¹³⁰⁾ schlägt den Einbau eines Absetzbehälters und einer Zentrifuge in den Ölkreislauf zur längeren Erhaltung der Lebensdauer des Öles vor. Ernst¹³¹⁾ weist ebenfalls auf die Möglichkeit, im Ölkreislauf eine Reinigung oder Regenerierung des Öles vorzunehmen, hin.

Ein eingebautes Maximalthermometer, das durch Ansteigen der Temperatur Überlastung oder Verschmutzung erkennen läßt, leistet oft gute Dienste¹³²⁾.

Als weitere Maßnahme ist die Vermeidung der direkten Berührung des Öles mit ungünstig wirkenden Materialien zu nennen. Es ist oben darüber berichtet worden, daß sehr viele Stoffe, insbesondere auch manche Metalle, einen ungünstigen Einfluß auf das Öl haben. Dieser ungünstige Einfluß kann dadurch gemindert bzw. ganz vermieden werden, daß man z. B. das Kupfer der Wicklungen behändert oder verzinnt, die Eisenkästen anstreicht u. a. Natürlich muß man dann Lacke anwenden, die dem Öl nicht schaden. Als besonders gefährlich ist z. B. Zinkweißlack anzusehen¹³³⁾. Besondere Aufmerksamkeit ist nach den oben erörterten Arbeiten von Frank dem zum Einbau verwandten Holz zuzuwenden.

Ein weiterer Weg wäre der, Stoffe in den Transformator zu bringen, die imstande sind, den ungünstigen Einfluß gewisser Baustoffe zu hemmen. Die Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft besitzt ein Patent¹³⁴⁾ auf das Hineinbringen von Oxyden, Carbonaten und Silicaten basischer und amphoterer Natur. Diese Stoffe können in den Transformator selbst gebracht werden; sie können auch bei größeren Transformatoren in den Ölkreislauf eingeschaltet werden. Die Britische Thomson-Houston Compagnie verwendet Fullererde¹³⁵⁾ und Hydrochinon¹³⁶⁾, die Maschinenfabrik Oerlikon oktaedrischen Borax¹³⁷⁾. Tausz¹³⁸⁾ setzt zur Verhinderung der Verfärbung (Verharzung) der Öle diesen geringe Mengen von Verbindungen, die in alkalischer Lösung leicht mit Luftsauerstoff reagieren, wie Oxy- und Dioxybenzole, sowie geringe Mengen einer Säure, wie Benzoesäure, Stearinsäure o. ä., hinzu. — Lange bekannt ist schon die Verwendung von Ammoniumcarbonat zur Abstumpfung der Säuren im Öl, durch das indes das Öl nicht lange geschützt wird, da die gebildeten Ammoniumseifen leicht zersetzlich sind.

Zum Schluß sei noch, obgleich es eigentlich nicht hierher gehört, auf das Buchholz-Relais hingewiesen, das den Transformator bei plötzlich auftretender starker Gasentwicklung automatisch abschaltet und dadurch vor Schädigungen schützt¹³⁹⁾. [A. 49.]

¹²²⁾ Sonderheft 77, D. V. M., S. 16.

¹²³⁾ Elektrizitätswirtschaft 1927, 346.

¹²⁴⁾ Westinghouse Co., Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. 81, 747 [1923].

¹²⁵⁾ Vgl. auch Amer. Pat. 1 557 092: Desoxydation einer eingeschlossenen Atmosphäre durch ein Gemisch eines mit Sauerstoff reagierenden Metalles mit einem inerten Stoff, z. B. Asbest.

¹²⁶⁾ D. R. P. 412 054 der A. E. G. Heyden u. Typke, Petroleum 1924, 1325; Elektrotechn. Ztschr. 1924, 934.

¹²⁷⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 47; Chem. Ztrbl. II, 116 [1925].

¹²⁸⁾ Die verschiedenen Arten der Kühlung sind ausführlich von Albrecht, Siemens-Ztschr. 1926, 354 ff., beschrieben.

¹²⁹⁾ Stern, A. E. G.-Ztg. 1926, 73.

¹³⁰⁾ Elektrotechnik u. Maschinenbau 1927, 1011.

¹³¹⁾ Sonderheft 77, D. V. M., S. 30.

¹³²⁾ Schwenkhagen, Elektrizitätswirtschaft 1927, 346.

¹³³⁾ Schwenkhagen, ebenda 1927, 345.

¹³⁴⁾ D. R. P. 427 774.

¹³⁵⁾ Brit. Pat. 278 365.

¹³⁶⁾ Brit. Pat. 212 928.

¹³⁷⁾ D. R. P. 425 051.

¹³⁸⁾ D. R. P. 447 557.

¹³⁹⁾ Stern, A. E. G.-Ztg. 1926, 73.