

Unterschiede zwischen gemessenen Viskositäten und Viskositäten berechnet mit

log η = -2.0663 + $\frac{758.26}{T}$ für n-C₁₆H₃₄

log η = -2.0315 + $\frac{882.81}{T}$ für n-C₂₄H₅₀

log η = -1.9435 + $\frac{971.95}{T}$ für n-C₃₅H₇₂

log η = -1.9063 + $\frac{1026.46}{T}$ für n-C₄₃H₈₈

log η_{exp} - log η_{calc}
0.0200
0.0100
0
-0.0100
-0.0200

log 104

n-C₁₆H₃₄
n-C₂₄H₅₀
n-C₃₅H₇₂
n-C₄₃H₈₈

Temperatur in °C

100 200 300

002980

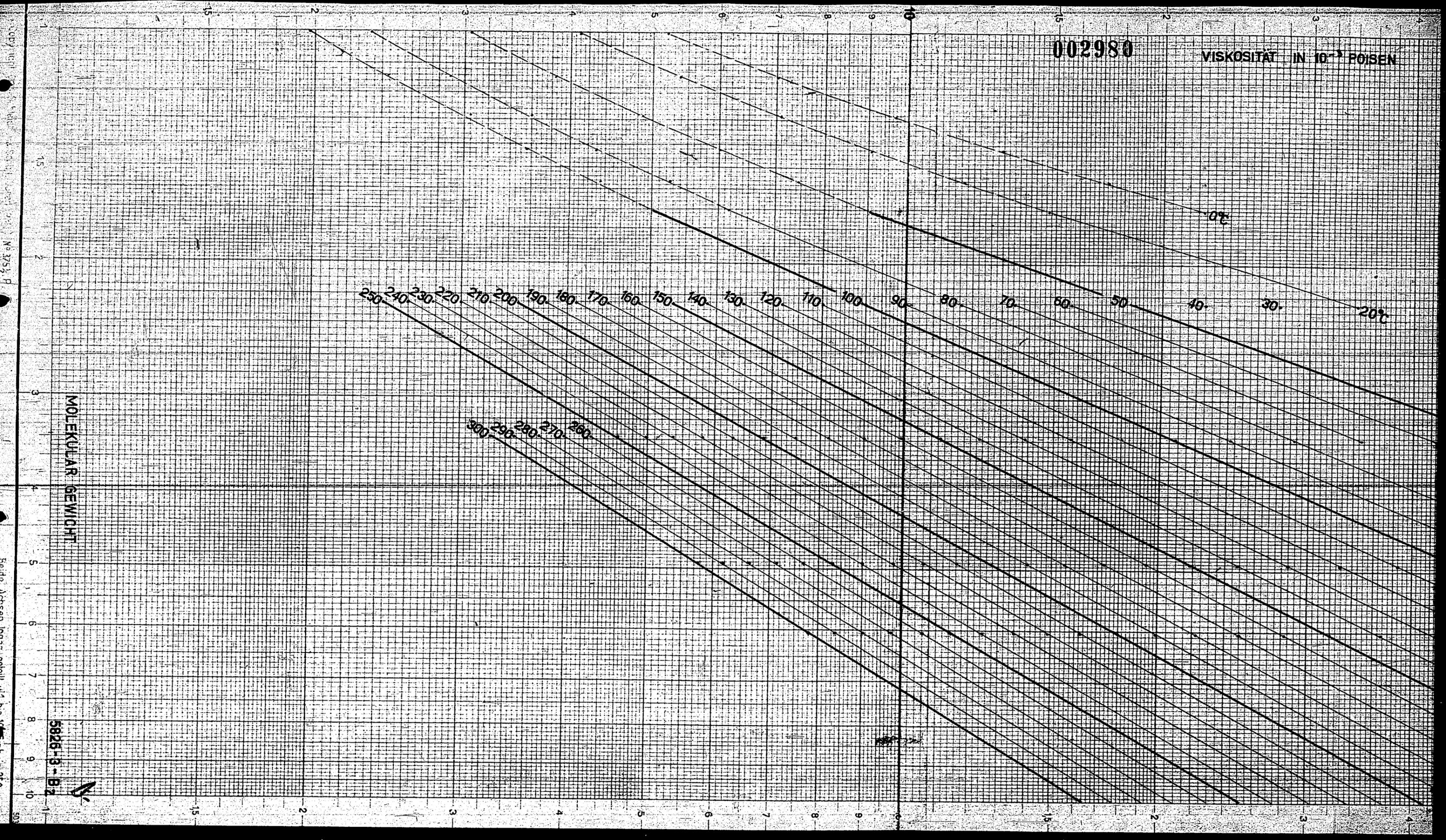
VISKOSITÄT IN 10^{-3} POISEN

250 240 230 220 210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20°C

300 290 280 270 260

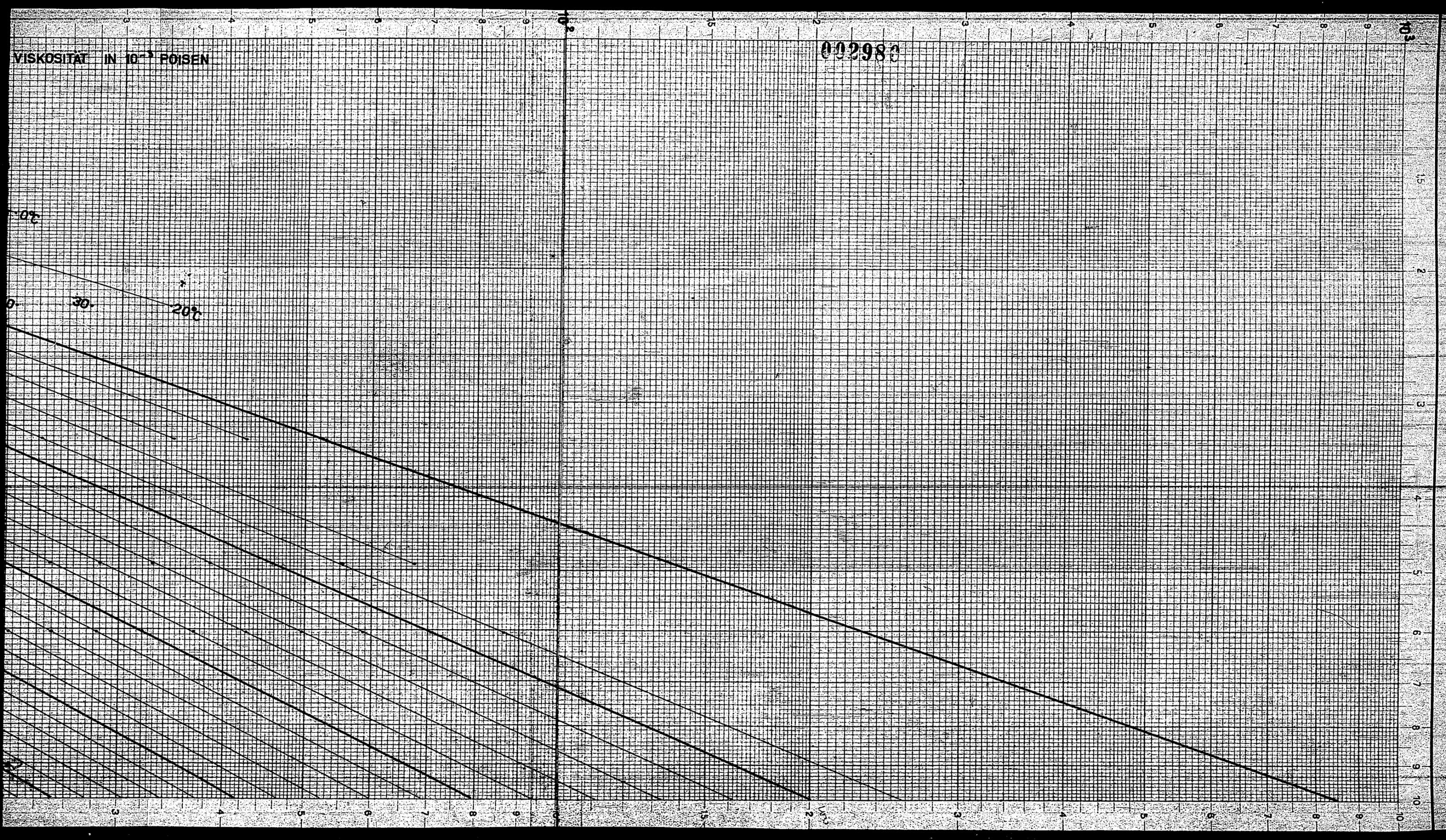
MOLEKULAR GEWICHT

5826-3-B2



002980

VISKOSITÄT IN 10^{-3} POISEN



September 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J. van der Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT UND KORROSION.Oxydationsbeständigkeit.

Im vergangenen Monat wurden neue Aluminiumschalen mit einem hohen Rande angefertigt. Gleichzeitig wurde eine Anzahl Gusseisenschalen in ganz einheitlicher Form hergestellt. Es stellte sich heraus, dass der höhere Rand an den neuen Schalen das Überkriechen von Öl zur Genüge verhindert.

Wir prüften weiter den Zusammenhang zwischen der Viskosität des Öles und dem Durchmesser der Kugelbahn. Der Kugelbahndurchmesser war gleichfalls, wie zu erwarten war, von der Grösse der Füllung abhängig. Bei einer Füllung von über 10 cm³ war dieser Einfluss nur gering. Von einigen Ölen massen wir bei 25°C die nachfolgenden Durchmesser:

<u>Öl</u>	<u>Durchmesser Kugelbahn</u>
J 2	81 mm
Double Shell	71 mm
1 Tl. J 2 + 3 Tl. Synth.Br.Stock	51 mm
Synth.Bright Stock	27 mm

Wir müssen von diesen Ölen noch die Viskosität bei 25°C bestimmen.

Korrosion.

Wir untersuchten eine Anzahl Öle mit dem Lagerkorrosionsapparat (siehe Seite III-20) bei 1400 Touren, einer Belastung von 17,5 kg/und einer Temperatur von 130°C. / etwa 4,4 kg/cm²

	<u>Korrosion in mg/4cm²</u>
Double Shell (Penna)	< 1, < 1
Penna Bright Stock	< 1, < 1
CY 2	< 1, < 1
BE3	< 1, < 1
Rectiflow heavy	< 1, < 1
B-Papan Öl E 50 = 10	< 1, < 1
Synth. Öl E 50 = 18	6, 6
Synth. Bright Stock	7, 13
Weissöl P 36	100, 83, 77, 79
Paraffin	35, 60, 35, 57
Rizinusöl	100, 70
Schmalzöl	175, 100
88% Rectiflow Öl +	
12% Voltol	2½, 1, 2, 1

Es stellt sich heraus, dass fette Öle, stark ausraffinierte Öle und synthetische Öle unter den Versuchsbedingungen deutlich korrosiv auf Cd-Ni sind. Während einer dreistündigen Korrosionsprobe bei 130°C tritt auch eine ziemlich starke Alterung des Öles auf. Diejenigen Öle, welche korrosiv sind, hatten nach der Probe nämlich eine merkliche Säurezahl.

Säurezahl nach
der Probe

Weissöl P 36	8,5
Paraffin	5,3
Synth. Öl E 50 = 18	0,5
Synth. Bright Stock	0,5
Rizinusöl	5,2
88% Rectiflow Öl + 12% Voltol	0,5

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir können nunmehr die Stoffe, welche für den Schmieröluntersuchungsplan synthetisiert werden, auf Korrosion prüfen.

September 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALÖLEN.

EINLEITUNG:

In früheren Versuchen wurde die Aktivität verschiedener Erden verglichen, indem geprüft wurde wieviel Oktadecylbenzen diese Erden aus einer Lösung in aromatfreiem Benzin adsorbieren. Dabei wurde immer von Lösungen mit 0,020 g Oktadecylbenzen per cm³ ausgegangen. Jetzt wurde für eine einzige Erde, nämlich Floridin, geprüft wie die Menge adsorbiertes Oktadecylbenzen mit der Konzentration dieses Stoffes in der Lösung zusammenhängt; d.h. es wurden einige Punkte der Adsorptionsisotherme von 20°C bestimmt. Vorher war jedoch das bei den früheren Versuchen verbrauchte Oktadecylbenzen aus den Erden zurückzugewinnen und zu reinigen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Durch Soxlet-Extraktion mit aromatfreiem Benzin wurde das Oktadecylbenzen einigermaßen verunreinigt aus den Erden zurückgewonnen. Es ist nicht unmöglich, dass die Verunreinigungen durch Polymerisation entstanden sind. Durch wiederholte Umkristallisierung aus Benzol-Butanon bei etwa -30°C wurde ein gereinigtes Produkt erhalten. Damit wurden einige Punkte der Adsorptionsisotherme von 20°C bestimmt. Als Lösungsmittel wurde dabei Isooktan verwendet. Es wurden Lösungen mit den in der ersten Spalte von untenstehender Tabelle genannten Konzentrationen hergestellt. Von den beiden ersten Lösungen wurden 20 cm³ mit 5 g Erde, von den übrigen Lösungen 40 cm³ mit 10 g Erde geschüttelt. Die Erde war bei 300°C aktiviertes Floridin.

Von den Lösungen, die nach dem Schütteln der Erden abfiltriert werden konnten, wurden die Oktadecylbenzen-Konzentrationen durch Eindampfen und Wägen bestimmt.

Dass die auf diese Weise gefundenen Konzentrationen richtig sind, ging hervor aus der Untersuchung von zwei der Lösungen vor Erdebehandlung; für die Lösung mit 0,0400 g per cm³ wurde 0,0398 g per cm³ gefunden und für die Lösung mit 0,0050 g per cm³ gerade 0,0050 g per cm³.

<u>Oktadecylbenzen in Lösung</u>		<u>Oktadecylbenzen</u>
<u>vor Erde-</u> <u>behandlung</u>	<u>nach Erde-</u> <u>behandlung</u>	<u>adsorbiert</u> <u>pro Gramm</u> <u>Erde</u>
<u>g/cm³</u>	<u>g/cm³</u>	
0,0800	0,0700	0,040
0,0400	0,0308	0,037
0,0200	0,0102	0,039
0,0100	0,0045	0,022
0,0050	0,0008	0,017

Aus den Konzentrationen der Lösungen vor und nach Erdebehandlung konnten die Mengen an der Erde adsorbiertes Oktadecylbenzen berechnet werden. Bei der Rückgewinnung des Oktadecylbenzens nach Ablauf dieser Versuche wurde die Ausbeute bestimmt. Lange nicht alles Oktadecylbenzen war zurückgewonnen, ein Teil scheint von der Erde hartnäckig festgehalten zu werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Es soll näher geprüft werden in welcher Masse an einer aktiven Erde wie Floridin adsorbiertes Oktadecylbenzen Verwandlungen unterliegt.

September 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BESTIMMUNG VON VISKOSITÄTEN BIS ZU ETWA 350°C.EINLEITUNG:

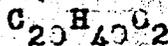
Die Viskositäten einiger Ester von Stearinsäure und Palmitinsäure wurden bestimmt. Diese Ester waren durch Dr. Verberg durch Reaktion der reinen Säure mit dem reinen Alkohol bereitet; die Reinigung erfolgte durch mehrmalige Umkristallisierung, wobei auch Spuren Alkohol durch Aufstellung über P_2O_5 bei einem Druck von 1 bis 2 cm Hg entfernt wurden. Der Methyl-ester der auf diese Weise behandelten Stearinsäure schmolz bei 38,7 - 39,1°C.

Nach der Bestimmung der Viskositäten der Ester wurden die Molekulargewichte der gleich viskosen normalen Paraffine ermittelt. In derselben Weise wurden auch die Viskositäten der bereits früher untersuchten Ather und Kohlenwasserstoffe mit denen der normalen Paraffine verglichen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Dichten und Viskositäten von Äthylstearat, Methylstearat und Äthylpalmitat wurden gemessen. Die Dichten wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm³ mit langem kalibriertem Stiel bestimmt; die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen. Als Eichkonstante wurde der Wert 0,00487 benutzt.

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von Äthylstearat



Temp.	Dichte	Dyn. Visk.	Kin. Visk.
39,9°C	0,8475 g/cm ³	5,16 cp	6,09 cS
55,9 "	0,8337 "	3,59 "	4,30 "
79,9 "	0,8164 "	2,315 "	2,84 "
131,3 "	0,7790 "	1,152 "	1,478 "
183,1 "	0,7408 "	0,693 "	0,935 "
244,0 "	0,6943 "	0,423 "	0,616 "
304,3 "	(0,648) "	0,278 "	0,429 "

Auf abgerundete Temperaturen
umgerechnete Werte

<u>Temp.</u>	<u>Dichte</u>	<u>Dyn. Visk.</u>	<u>Kin. Visk.</u>
40,0°C	0,8474	5,15 cp	6,08 cS
56,0 "	0,8336	3,58 "	4,29 "
80,0 "	0,8163	2,31 "	2,83 "
132,0 "	0,7785	1,144 "	1,469 "
184,0 "	0,7401	0,687 "	0,928 "
245,0 "	0,6935	0,425 "	0,613 "
306,0 "	(0,646)	0,275 "	0,426 "

Dichte und Viskosität (Fallkörper)
von Methylstearat C₁₉H₃₈O₂

<u>Temp.</u>	<u>Dichte</u>	<u>Dyn. Visk.</u>	<u>Kin. Visk.</u>
50,0°C	0,8431	3,90 cp	4,63 cS
55,0 "	0,8392	3,49 "	4,16 "
80,0 "	0,8210	2,21 "	2,692 "
130,0 "	0,7847	1,126 "	1,434 "
180,0 "	0,7475	0,682 "	0,912 "
240,0 "	0,7020	0,426 "	0,607 "
300,0 "	(0,655)	0,280 "	0,428 "

Dichte und Viskosität (Fallkörper)
von Athylpalmitat C₁₈H₃₆O₂

<u>Temp.</u>	<u>Dichte</u>	<u>Dyn. Visk.</u>	<u>Kin. Visk.</u>
25,0°C	0,8573	5,90 cp	6,89 cS
80,0 "	0,8162	1,918 "	2,35 "
80,3 "	0,8160	1,909 "	2,34 "
130,0 "	0,7737	0,996 "	1,280 "
180,0 "	0,7407	0,611 "	0,825 "
240,0 "	0,6934	0,381 "	0,550 "
300,0 "	0,644	0,249 "	0,387 "

Wie aus den Tabellen ersichtlich, wurden Methylstearat und Athylpalmitat bei abgerundeten Temperaturen untersucht. Dies wurde erreicht indem wir die Flüssigkeiten im Dampfbad bei einem niedrigeren Druck als einer Atmosphäre hielten und diesen Druck mit Hilfe eines elektromagnetisch arbeitenden, durch ein Quecksilbermanometer mit Kontakten regulierten Ventils konstant erhielten.

Zum Zwecke der Vergleichung mit den normalen Paraffinen war es erwünscht auch die Viskositäten von Athylstearat bei den Temperaturen zu kennen, wobei Methylstearat und Athylpalmitat untersucht wurden. Die Interpolation wurde auf die im vorigen Bericht für die normalen Paraffine beschriebene Weise ausgeführt. Die im Julibericht verzeichneten

wie gross das Molekulargewicht ist des normalen Paraffins mit derselben Viskosität wie der Ester. Diese Molekulargewichte sind untenstehend erwähnt für die drei untersuchten Ester sowie für den bei den früher untersuchten Dicytläther und sind als paraffinöses Äquivalent bezeichnet.

Ester oder Äther Molekulargewicht	Äthyl- stearat 312,3	Methyl- stearat 298,3	Äthyl- palmitat 284,3	Dicetyl- äther 466,5
Par. Äquiv. bei 50°C	306	300		445
80 "	306	300	282	444
130 "	309	303	284	444
180 "	309	304	285	446
240 "	314	307	286	443
300 "	315	304	282	

Äthylstearat und Äthylpalmitat haben die gleiche Viskosität wie ein Paraffin von ungefähr gleichem Molekulargewicht, Methylstearat wie ein Paraffin von etwas höherem, Dicytläther wie ein Paraffin von niedrigerem Molekulargewicht. Die Temperaturabhängigkeit von der Viskosität dieser Ester und Äther weicht wenig von der der normalen Paraffine ab, die Zahlen scheinen sogar auf einen etwas flacheren Verlauf hinzuweisen.

Auch für die Kohlenwasserstoffe, deren Daten im Julibericht gesammelt wurden, haben wir das Molekulargewicht der gleich viskosen normalen Paraffine bestimmt. Dazu wurden in Abb. 5826-3-B2 Kurven für 132, 184, 245 und 306°C eingezeichnet.

Kohlenwasserstoff Molekulargewicht	10 Nonylnonadekan 394,5	7,12 Dimethyl 9,10 di n. Hexyl- oktadekan 450,5	2,2 Dimethyl-dokosan 338,4
Par. Äquiv. bei 50°C		459	
80 "	356	427	357
132 "	343	398	350
184 "	341	377	350
245 "	339	364	348
306 "			

Kohlenwasserst. Molekulargew.	p.Dice- tylben- zen 526,5	Oktade- cylben- zen 330,3	1,1 Diphe- nylhexa- dekan 378,3	Diisobu- tylnaph- thalin 240,2
Par. Äq. bei 80°C	559	346	447	418
132 "	556	350	428	358
184 "	559	357	420	331
245 "	561	358	418	317
306 "	564		417	

Die obenstehenden Kohlenwasserstoffe haben eine grössere Viskosität-Temperatur Abhängigkeit als die Paraffine; eine Ausnahmestellung wird eingenommen durch p.Dicetylbenzen und Oktadecylbenzen, die in dieser Hinsicht den Paraffinen gleichwertig, wenn nicht überlegen sind.

Schliesslich wurden aus Daten von Dr. J. J. Leendertse betr. Penna und Miri Fraktionen Viskositäten bei 50 und 100°C berechnet und danach Molekulargewichte der gleich viskosen Paraffine ermittelt.

öl Molekulargewicht	Penna 297	Penna 348	Penna 423
Kin. Visk. bei 50°C	7,13 cS	12,19 cS	26,1 cS
100 "	2,53 "	3,73 "	6,34 "
Dyn. Visk. " 50°C	5,91 cp	10,16 cp	22,1 cp
100 "	2,34 "	2,99 "	5,19 "
Par. Äquiv. " 50°C	353	436	590
100 "	335	401	521

öl Molekulargewicht	Miri 250	Miri 261	Miri 279	Miri 305	Miri 343
Kin. V. bei 50°C (cS)	8,98	13,63	26,3	82,8	757
100 " " "	2,61	3,29	4,67	8,20	21,8
Dyn. V. " 50°C (cp)	8,29	12,78	25,1	79,8	739
100 " " "	2,32	2,97	4,29	7,65	20,6
Par. Äq. " 50°C	403	477	620	975	2300
100 "	355	400	476	628	1010

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Bei langen unverzweigten Estern und Äthern ändert sich die Viskosität mit der Temperatur gleich langsam wie bei den normalen Paraffinen, wenn nicht langsamer.

002990

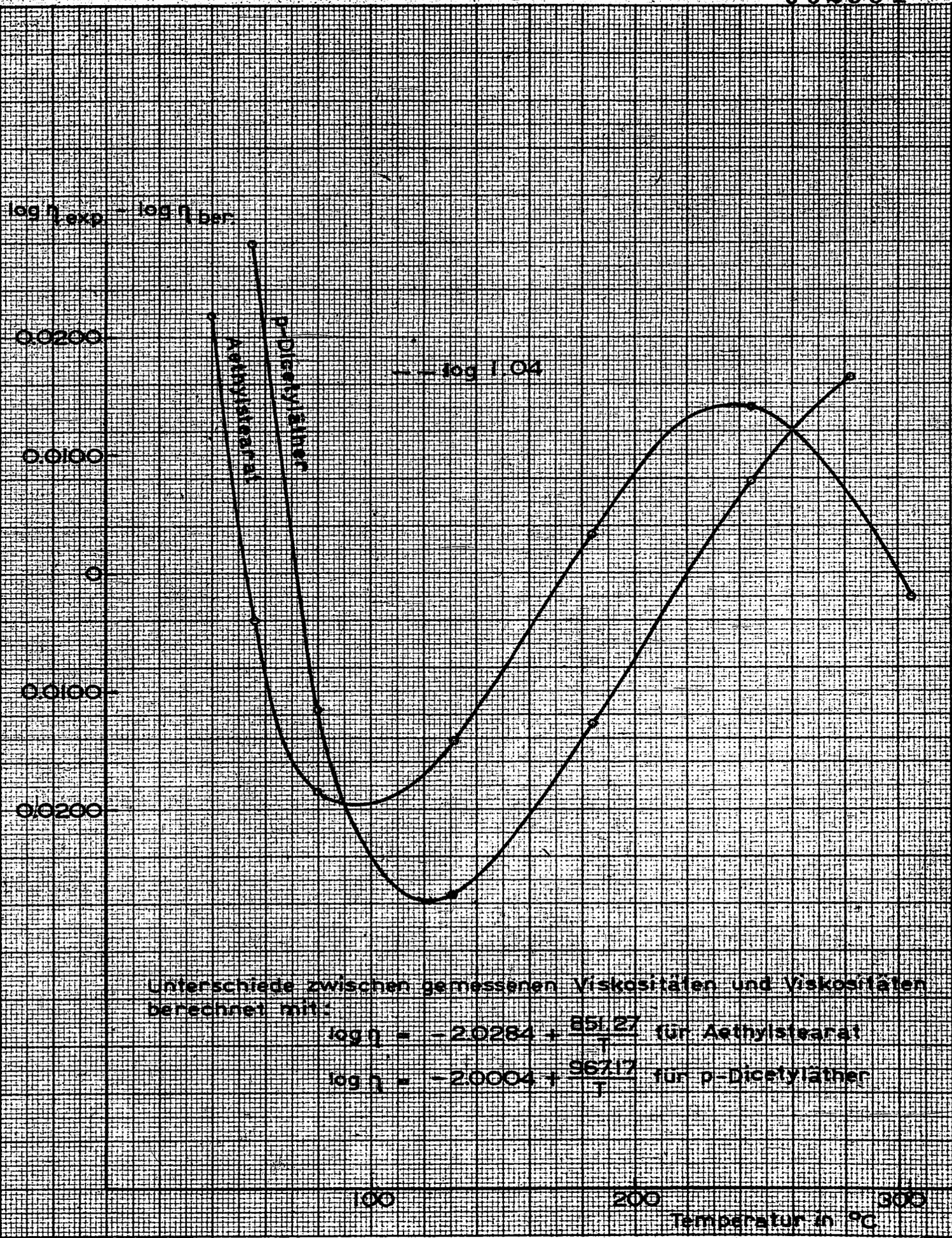
III - 155 -

Dasselbe gilt für Kohlenwasserstoffe, bestehend aus einem Benzolkern mit langer paraffinischer Kette, oder mit zwei langen Ketten in der para-Lage.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Untersuchung nach den Dampfspannungen der genannten Ester und Äther ist beinahe fertig.

Die Messung der Viskositäten reiner Stoffe wird fortgesetzt.



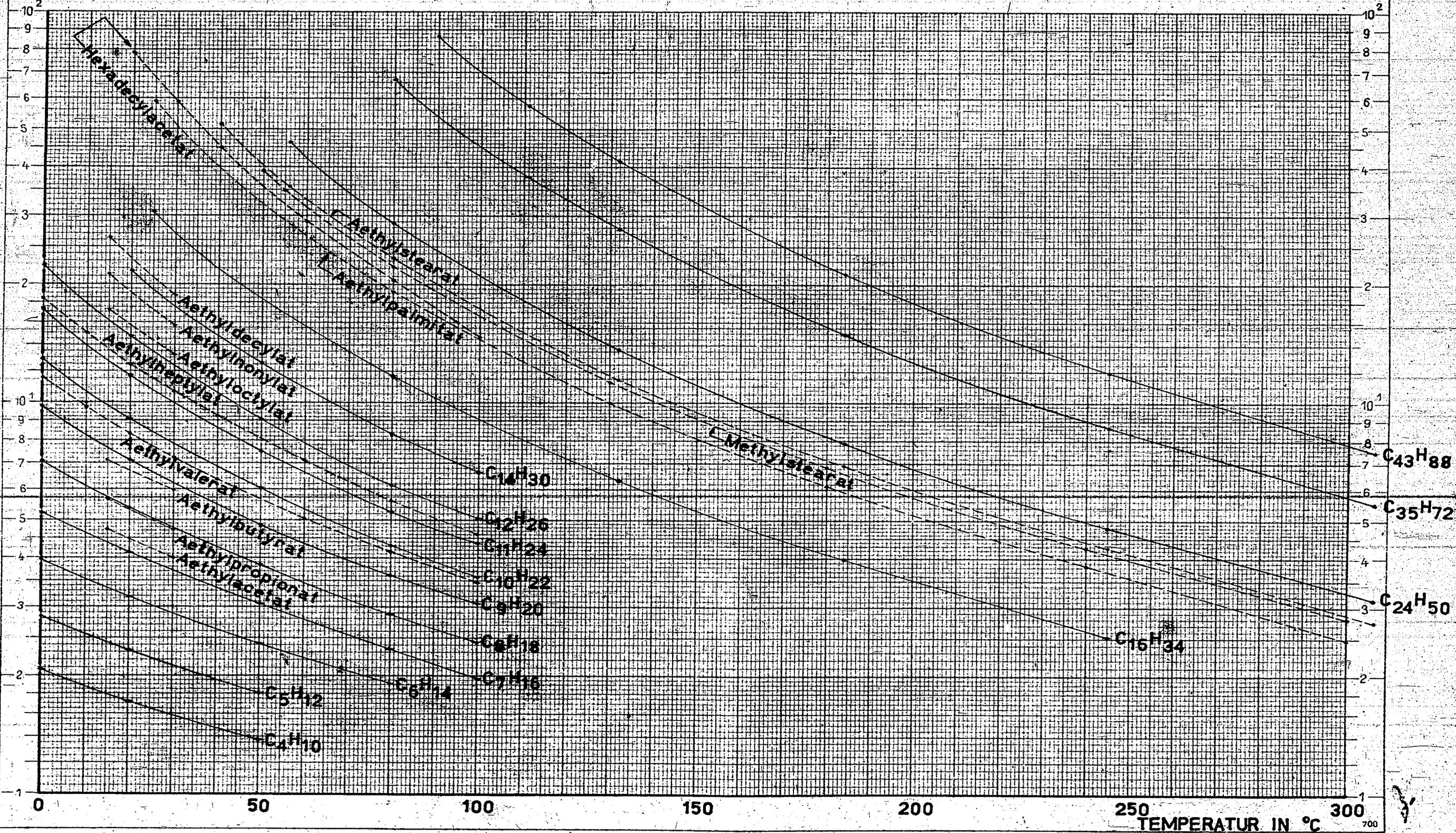
Unterschiede zwischen gemessenen Viskositäten und Viskositäten berechnet mit:

$$\log \eta = -2.0284 + \frac{851.27}{T} \text{ für Aethylstearat}$$

$$\log \eta = -2.0004 + \frac{967.17}{T} \text{ für p-Dicetyläther}$$

Temperatur in °C

VISKOSITÄT IN 10^{-3} POISEN



III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

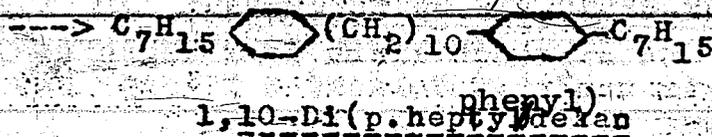
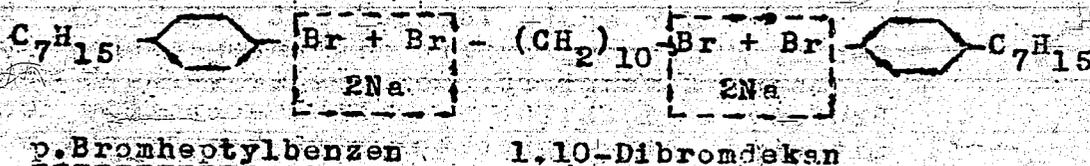
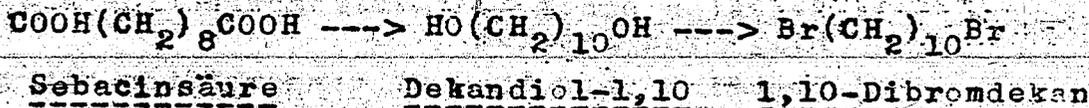
(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.

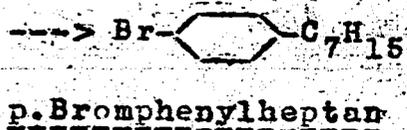
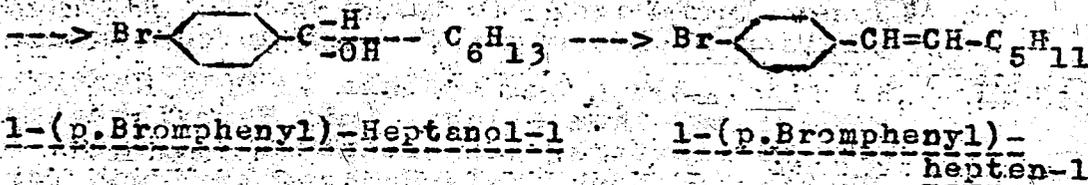
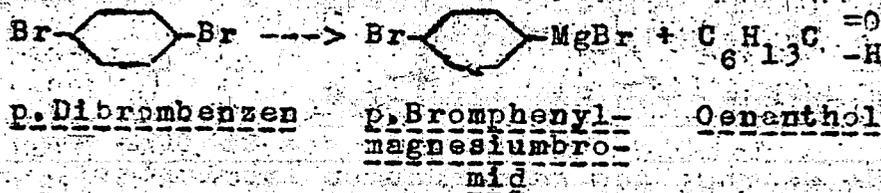
Bereitung von 1-10-Di(p.heptylphenyl)dekan.

EINLEITUNG:

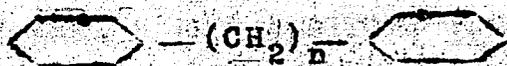
Im Bericht über Dezember 1942 (Seite III 44 ff) wurde der Anfang beschrieben der Bereitung des gemischt aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffes 1-10-Di(p.heptylphenyl)dekan, die nach dem Reaktionsschema auf Seite III-14 auszuführen wäre. Seitdem sind wir zur Erkenntnis gekommen, dass statt dieses ziemlich verwickelten Schemas eine einfachere Bereitungsweise möglich sein könnte. Wir beabsichtigen also dem ursprünglichen Schema, wenigstens vorläufig, nicht zu folgen, sondern zunächst die folgende Bereitungsweise zu prüfen:



Das benötigte p.Bromheptylbenzen kann wie folgt bereitet werden:



Obiges Schema dankt seine Entstehung einer Veröffentlichung von v. Alphen¹⁾, in der die Bereitung einer Anzahl α , ω -Diphenylparaffine



aus α , ω -Dibromparaffinen und Brombenzol mit Hilfe von Natrium beschrieben wird.

Eine offene Frage ist jedoch, ob die α , ω -Dibromparaffine mit substituiertem Brombenzol, in unserem Fall p-Bromheptylbenzen



auch günstig reagieren.

Wir beabsichtigen nun die folgenden orientierenden Versuche auszuführen:

- 1) Reaktion eines α , ω -Dibromparaffins mit Brombenzol mit Hilfe von Natrium.
- 2) Reaktion desselben Dibromparaffins mit p-Bromtoluol mit Hilfe von Natrium.

Der erste Versuch hat zum Zweck: zu prüfen ob das α , ω -Dibromparaffin mit angemessener Ausbeute mit Brombenzol reagiert. Der zweite Versuch bezweckt die Prüfung ob dasselbe α , ω -Dibromparaffin auch gehörig mit einem para-substituiertem Brombenzol reagiert.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Da wir noch nicht über Sebacinsäure verfügen, wollen wir zunächst folgenden Versuch mit Adipinsäure ausführen:

1. Adipinsäure \rightarrow Hexandiol-1,6 \rightarrow 1,6-Dibromhexan.
1,6-Dibromhexan + Brombenzol + Natrium \rightarrow 1,6-Diphenylhexan.
2. 1,6-Dibromhexan + p-Bromtoluol + Na \rightarrow 1,6-Di-(p-Methylphenyl)hexan.

Bereitung von Hexandiol-1.6.

Die Bereitung dieses Stoffes kann erfolgen durch Hydrierung des adipinsäuren Äthylesters, der erhalten werden kann nach dem in Organic Syntheses 17, 32 beschriebenen Verfahren. Wir haben diese Bereitungsweise mit einer kleinen Abänderung wie folgt durchgeführt:

438 g Adipinsäure (3 Mol.) destillierten wir mit 1200 g 96%-igem Alkohol (mit Methyläthylketon denaturiert) und 70 ml starke Schwefelsäure während 5 Stunden unter Rückfluss. Nach zweistündigem Erwärmen war die Säure

¹⁾ v. Alphen, Rec. 1940, 59, 580.

völlig gelöst. Darauf wurde die Flüssigkeit in Wasser ausgegossen, der Ester abgeschieden und die Wasserschicht mit Äther extrahiert. Der ätherische Extrakt wurde mit der Esterschicht vereinigt, erst mit Wasser ausgewaschen, dann drei Male mit Bikarbonatlösung und darauf nochmals mit Wasser, und schliesslich über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers bei gewöhnlichem Druck wurde der Ester in Vakuum abdestilliert. Siedepunkt₁₄ = 121-122°C. Siedepunkt₂₆ = 142°C. Die Ausbeute betrug 454 g (75%).

Die Hydrierung (siehe Organic Syntheses 19, 48) wurde ausgeführt durch Zusatz von 20 g Adkins Katalysator zu 235 g Diäthyladipat und Erwärmen dieses Ganzen während 14 Stunden in einem Autoklaven mit Wasserstoff auf 250°C,

Das Reaktionsprodukt wurde nach Filtrieren zur Entfernung des Katalysators in Vakuum destilliert. Siedepunkt₁₃ = 144°C. Siedepunkt₆ = 124°C. Ausbeute: 178 g (75%).

Vom Destillat wurde eine Verseifungszahl bestimmt zur Prüfung wieviel unveränderter Ester anwesend war. Dieser betrug 2,7%, wobei angenommen wurde, dass der verseifbare Teil aus dem Diäthylester von Adipinsäure besteht und nicht aus dem Äthylester des einseitig hydrierten Produktes, nämlich $\text{HO}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Das Reaktionsprodukt wurde darauf rektifiziert. Es enthielt nur einen kleinen Vorlauf, nämlich 25 ml. Vorlauf und 338 g reines Hexandiol-1,6. Ausbeute: 73%.

Bereitung von 1.6-Dibromhexan.

Nach dem Schrifttum¹⁾ kann 1.6-Dibromhexan bereitet werden durch Einwirkung von gasförmigem HBr auf Hexandiol, oder durch Reaktion von 48% HBr mit dem Diol, in Gegenwart von Schwefelsäure. Wir haben den Versuch ausgeführt durch Erhitzung von Hexandiol in einem offenen Rundbodenkolben und Einführung von gasförmigem HBr. Erst wurde bei 130°C gearbeitet. Als sich dabei ergab, dass ziemlich viel gebildetes Dibromid durch Verdampfen verschwand, haben wir bei einem zweiten Versuch eine Temperatur von 110°C eingehalten, wobei weiter HBr eingeführt wurde bis ein konstantes Gewicht erreicht worden war.

Für die Reinigung des Rohproduktes haben wir eine einfachere Methode angewandt als im Schrifttum¹⁾ angegeben, und zwar durch Abscheidung der Wasserschicht in einem Scheidetrichter und Destillation der Oberschicht in Vakuum. Dabei wurde eine nahezu farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt₁₆ = 116°C in einer Ausbeute von 77% erhalten.

¹⁾ Müller und Sauerwald, Monatshefte 1927, 48, 524.
v. Braun, Ber. 1937, 70, 1598.
Stone, J. Am. Chem. Soc. 1936, 58, 488.

002996

III-159

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden das erhaltene 1.6-Dibromhexan in 1.6-Diphenylhexan bzw. 1.6-Di(p.methylphenyl)hexan umzusetzen versuchen.