

Attachment VIII

"Die wissenschaftlichen Grundlagen der
Schmierstoff-Synthesen"

(I. G. Leuna Dr. H. Zorn report of 14 May 1943)

Die wissenschaftlichen Grundlagen der

Schmierstoff - Synthesen.

von Dr. Heimann Zorn

Die wissenschaftlichen Grundlagen der Schmierstoff-Synthesen.

"Wahrlich, es gleicht die Chemie dem wundlungsfähigen Proteus, sich erscheint sie als Söttin, oft als launisches Weib. Doch wir haben sie gern, denn hinter den trügerischen Launen birgt sie im neckischen Spiel Künft' ges, ewiges Gesetze!"

Diese Worte sprach der große Experimentator Ludwig Clässen zum Neujahr 1927 an seinen Freund Anwers. Im gleichen Jahr wurde ich an das Schmierstoffgelände herangeführt und lernte sehr bald die "trügenden Launen" dieser Stoffe kennen, die wirklich neckische Spiele mit den Chemikern zu jener Zeit ausführten. Ich will Ihnen in den folgenden Tabellen und Kurven Bilder vorführen, welche Gesetze hinter den neckischen Spielen verborgen sind und wie es uns gelungen ist aus dem Spiel ein ernstes Handeln, d.h. eine Synthese zu machen.

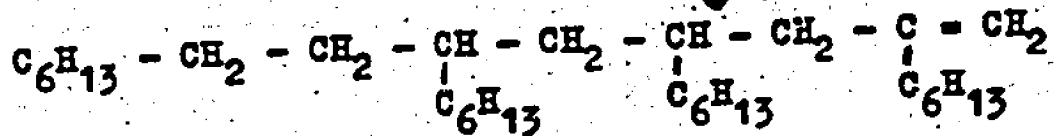
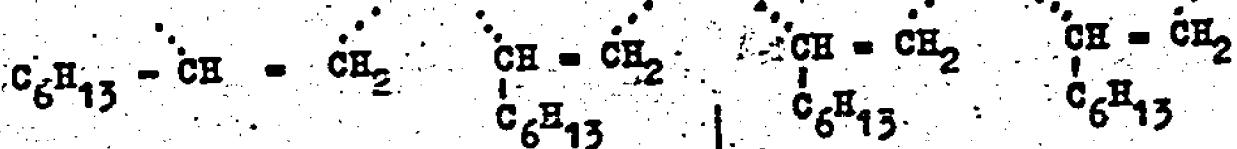
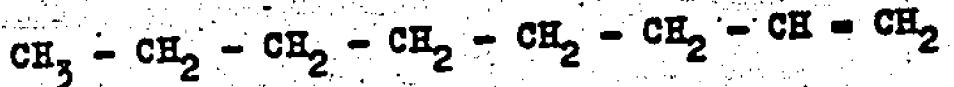
Die ersten Versuche zur Herstellung von Schmierstoffen auf ~~synthetischer~~ Fette reichen zurück bis in die Zeit des vorigen Weltkrieges. Damals hatte Mr. Schmid durch Polymerisation der ungesättigten Bestandteile von Braunkohlen-Generatorölen ~~versucht~~, Schmieröle herzustellen. An diese Art knüpften wir im Jahre 1926 wieder an in der Weise, daß wir gasförmige Olefine in Teerölen und Hydrierölen in Gegenwart von Aluminiumchlorid einleiteten. Diese Arbeitstechnik wurde in den Jahren 1930/31 in großtechnischem Versuchsmäßig hier im Leuna-Gelände geführt. Erhalten wurden dabei aber keine hochwertigen Motorenöle, sondern nur Maschinenöle. Diese Versuche wurden aber der Anlaß zu einer eingehenden Bearbeitung mit der Frage, wie polymerisieren chemisch reines, in ihrer Konstitution wohlbekanntes Olefine.

OlefinViskosität

		Ausbeute	38°	99°	V.J.
C ₇	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - C = CH ₂	85%	34,4	2,91	99
	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - CH = CH - CH ₂ - CH ₃	45%	5,60	1,42	24
	CH ₃ - CH ₂ - CH = CH ₂	70%	38,70	3,56	114
C ₈	CH ₃ CH - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH = CH ₂ CH ₃	35%	387,0	13,20	96
	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - C = CH ₂ CH ₂ - CH ₃	38%	6,16	1,42	14

42037
JK. Nr. 27

Polymerisationsschema von n - Octylen



45106

Reaktionsschemata der Synthese von II. der allgemeinen Formel:

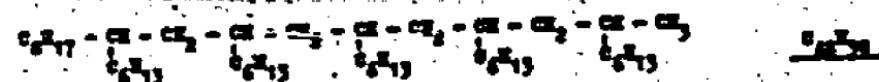
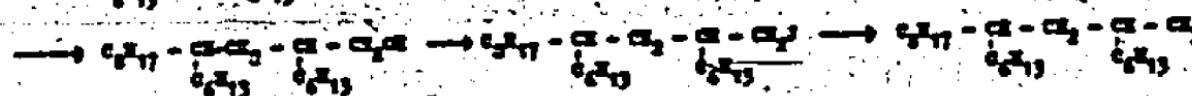
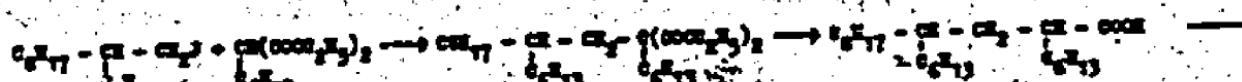
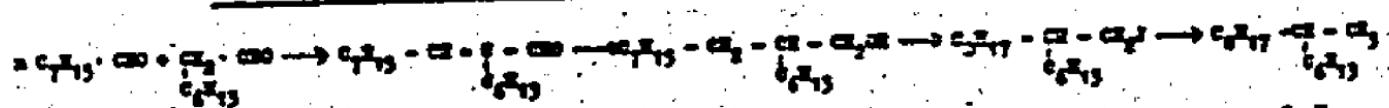
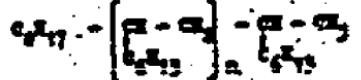


Bild Nr. 1 (Nr. 420 57)

auf diesem Bilde sieht man ein Teilergebnis dieser Untersuchung. Man erkennt, daß nur geradkettige Olefine mit einer endständigen Doppelbindung in guter Ausbeute Polymerate liefern, die sich durch ein gutes Viskositäts-Temperatur-Verhalten auszeichnen. Schiecht ist die Ausbeute und anzieht ist der Viskositätswert, wenn die Doppelbindung in der Mitte des Moleküls sitzt, oder wenn ein Wasserstoff-Atom der endständigen Doppelbindung ~~ausgetauscht~~ ersetzt wird durch eine Alkylgruppe. Beachtenswert ist das -Dimethyl-Urethan, das in guter Ausbeute ein Polymerat mit sehr hoher Viskosität lieferte. Die Resultate dieser wissenschaftlichen Untersuchung fanden ihre technische Auswirkung in den Paraffin-Krack-Produkt-Polymerisationsverfahren⁸⁷⁸ 43.

Bei der Krackung von Paraffin in der Gasphase entstehen geradkettige Olefine mit einer endständigen Doppelbindung. Die Polymerisation dieser Olefine kann nunmehr sich nach dem im folgenden

Bild 2 (Nr. 45 106)

dargestellten Schema vorstellen. Um festzustellen, ob dieses Schema richtig ist, haben wir versucht, derartige Kohlenwasserstoffe wie sie auf dem obigen Bild dargestellt sind, synthetisch herzustellen. Von den Herren Dr. Metzger und Dr. Nienburg wurde die auf dem

Bild 3 (Nr. 45 115)

wiedergegebene Synthese entwickelt und durchgeführt. Wir gingen aus von 2,6-Dimethoxy-acetophenon, das wir durch Aldolkondensation überführten in das -Methoxy-~~Acetyl-~~-Acetophenon. Dieses wurde mit Hilfe eines Nickel-Diesel-Katalysators zum entsprechenden Alkohol reduziert; dann dieser mit Jod und weiter Phosphor in das entsprechende 2-Methoxy-1-Jod-Decan übergeführt, das nun mit dem Butadienalkohol

Sample	Label	Chemical formula	Viscosity in cSt bpt. °C								Percent error
			10	20	30	40	50	60	70	80	
1 C ₂₀ H ₃₂	520	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	0.7733	4.20	2.92	2.30	1.28	0.52	0.2	-	-
2 C ₂₄ H ₃₂	521	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	0.8000	23.8	8.54	6.10	2.51	0.79	0.14	123	ca -12
3 C ₂₂ H ₃₄	523	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	0.8110	18.7	15.3	12.1	5.76	3.72	1.42	118	ca -42
4 C ₄₀ H ₇₂	524	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	0.8150	72.6	31.9	26.8	9.80	5.64	2.40	136	ca -7
5 C ₂₈ H ₅₆	525	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	0.8227	224.4	49.14	39.3	7.65	3.77	1.48	124	ca -24
6 C ₃₂ H ₆₀	526	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	0.8333	36.2	27.4	22.8	3.74	3.64	3.26	134	ca -6
7 C ₂₆ H ₅₀	527	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	0.8263	122.7	36.8	32	6.10	3.33	1.64	135	ca -2
8 C ₄₂ H ₈₄	529	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	0.8292	293.2	101	60	13.14	3.13	1.41	127	ca -1

Sample No.	Halo Sec.	Type Sec.	Temperature in °C					V.D.	V.L.	P.C.	
			20° C	30	50	70	90				
1) 0 ₃₂ ⁴⁶	450	$\text{a} \text{C}_6\text{H}_{17} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_{13} \quad \text{C}_6\text{H}_{13} \quad \text{C}_6\text{H}_{13}$	0,8115	50,56	18,50	12,1	3,74	3,73	3,42	116	on -80
2) 0 ₃₂ ⁴⁶	450	$\text{a} \text{C}_6\text{H}_{17} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_{17}$ $\text{C}_6\text{H}_{13} \quad \text{C}_6\text{H}_{13}$	0,8115	56,12	17,46	11,2	3,74	3,64	3,36	134	on -80
3) 0 ₃₂ ⁴⁶	450	$\text{a} \text{C}_6\text{H}_{17} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_{17}$ $\text{C}_6\text{H}_{13} \quad \text{C}_6\text{H}_{13}$	0,8140	33,77	47,33	12,3	3,89	3,54	3,22	149	on -80
4) 0 ₄₁ ⁷⁶	674	$\text{a} \text{C}_6\text{H}_{17} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_{13} \quad \text{C}_6\text{H}_{13} \quad \text{C}_6\text{H}_{13} \quad \text{C}_6\text{H}_{13}$	0,8225	116,4	47,24	29,3	7,43	3,33	3,48	124	on -60
5) 0 ₄₁ ⁷⁶	674	$\text{a} \text{C}_6\text{H}_{17} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_{13} \quad \text{C}_6\text{H}_{13} \quad \text{C}_6\text{H}_{13} \quad \text{C}_6\text{H}_{13}$	0,8363	123,2	56,8	32	8,18	3,33	3,44	133	on -50
6) 0 ₄₁ ⁷⁶	674	$\text{a} \text{C}_6\text{H}_{17} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_{17}$ $\text{C}_6\text{H}_{13} \quad \text{C}_6\text{H}_{13}$	0,80027 (34)	(42,3)	27,66	7,66	3,17	3,23	3,67	501 bel Z.T.	

Tabelle 7. verbindende Stoffe an Benzaldehyde (bei 22° C.)
nach Prosser von Loh, Wolf und Becker, Berlin

Stoff	Charakteris- tische Spannung (cps/cm)	Grundfrequenz- spannung (cps/cm)	Flächen- spannung (erg/cm ²)
Ketone			
Butan	19,3	360	120
Cyclohexan	24,7	377	128
Decan	26,6	376	143
Alkohole			
Butanol	27,5	364	119
Amylal	27,4	362	120
n-Propenol	25,7	379	129
1,4-Propenol	25,7	364	127
n-Butanol	24,9	377	120
1-Butanol	20	364	126
n-Octanol	26,4	372	134
n-Octenol	27	367	140
Ester			
Acetan	37,4	372	124
Isobutyl-	27,4	372	176
Propyl-	26,5	353	174
Butyl-	26,6	353	172
n-Valerian-	27,4	353	174
n-Isobutyl-	29,1	354	174
n-Propyl-	28,3	353	173
n-Octyl-	26,7	354	173
n-Pentyl-	29,9	352	170
Other			
Methylacetat	24,9	366	117
Acetyl-	23,8	364	120
n-Propyl-	24,3	360	124
1-Propyl-	23,1	369	134
n-Butyl	24,3	374	133
tert-Butyl	23,2	374	130
1-Butyl	22,8	373	148
n-Butyl	23,9	365	141
1-Octyl	24,8	343	160
n-Decyl	26,7	342	141
n-Isobutyl	27,1	337	150
n-Isopropyl	26,7	343	166
n-Octenyl	29,3	341	164

Methyl-Malonsäure-Äthyl-Esters umgesetzt wurde. Der so erhaltene Ester wurde verascht, decarboxyliert und die erhaltene Säure wieder zum Alkohol reduziert. Der erhaltene Alkohol wieder mit Phosphor und Jod in das Jodid über geführt. Dieses entweder zum Kohlenwasserstoff reduziert oder erneut mit dem Natrium als des Methyl-Malonsäure-Äthyl-Esters zum Aufbau des nächsthöheren Homologen umgesetzt. Auf diesem, zwar etwas mühseligen, aber sehr exakten Wege wurden die auf der nachfolgenden Tabelle dargestellten Kohlenwasserstoffe erhalten.

Bild 4 (Nr. 57 088)

Man erkennt in der homologen Reihe 1-5, daß mit steigendem Molekulargewicht die Viskosität steigt, das Viskositäts-Temperatur-Verhalten sich aber stetig verbessert. Auch bei den Homologen 6, 7 und 8 gilt das Gleiche. Diese Kohlenwasserstoffe werden mit Hilfe der Wurtzschen Synthese aus den Jodiden erhalten. Auf diesen Wege gelang uns die Herstellung eines Kohlenwasserstoffes C₆₄H₁₃₀ mit einem Molgewicht von 899. Das ist die Molekulargröße wie sie im Mittel in Heißdampf-Zylinderölen, also in hochmolekularen mineralischen Ölen gegeben ist. Damit war erstmals die exakte Synthese eines hochmolekularen Schmieröl-Kohlenwasserstoffes durchgeführt. Bewerkenswert bei all diesen Stoffen ist der tiefe Schmelzpunkt, besonders der zuletzt genannte Kohlenwasserstoff hat noch einen Schmelzpunkt von -39.

Auf dem nächsten

Bild 5 (Nr. 57 080)

ist gezeigt, wie sich bei gleichbleibender Molekulargröße durch Variationen im tertiären C-Atom-Kettenverzweigung das Viskositäts-Temperatur-Verhalten ändert. Man erkennt, wie mit Verminderung der Anzahl der Seitenketten das Viskositäts-Temperatur-Verhalten verbessert wird.
26. Mai 1943

Das nächste

Bild 6 (Nr. 57 086)

zeigt ebenfalls den Einfluß der Verzweigungsart auf das Viskositäts-Temperatur-

Nummer	Formel	Katal.-Nr.	Schmelzpunkt	Vierkanttafel im Oct							Schmelz-	
				spesi.	Gen.	Wert °C	W.L.	V.L.				
				20° C	20	30	40	50	60	W.L.	V.L.	
1) $C_{16}H_{34}$	226	$C_{16}H_{34} = (CH_2)_{14} - CH_3$	—	0,7733	4,39	2,94	2,42	1,30	0,34	0,1	—	18
2) $C_{16}H_{34}$	226	$= C_6H_{12} - CH_2 - C_6H_{12}$ CH_3	—	0,7736	4,20	2,92	2,30	1,28	0,32	0,1	—	-34,0
3) $C_{16}H_{34}$	226	$= C_6H_{12} - CH_2 - CH_2 - C_6H_{12}$ CH_3 CH_3	—	0,7811	4,22	2,78	2,22	1,23	0,45	0,1	—	-30
4) $C_{16}H_{34}$	226	$= C_6H_9 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C_6H_9$ CH_3 CH_3 CH_3	—	0,7873	3,70	2,55	2,09	1,10	0,50	0,06	—	-30
5) $C_{16}H_{34}$	226	$= C_6H_9 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ CH_3 CH_3 CH_3 CH_3	—	0,7793	3,58	2,46	2,02	1,07	0,48	0,04	—	-30
6) $C_{24}H_{50}$	338	$CH_3 - (CH_2)_{22} - CH_3$	—	0,7746	(14,9)	(6,96)	(6,63)	2,81	(3,2)	(0,7)	(224)	51
7) $C_{24}H_{50}$	338	$= C_6H_{12} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C_6H_{12}$ CH_3 CH_3 CH_3 CH_3	—	0,9020	16,96	9,03	6,28	2,32	3,99	1,3	117	-66
8) $C_{24}H_{50}$	338	$= C_6H_{12} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C_6H_{12}$ CH_3 CH_3 CH_3 CH_3	—	0,8114	18,09	9,4	6,50	2,34	3,93	1,42	66	—
9) $C_{24}H_{50}$	338	$= C_6H_{12} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C_6H_{12}$ CH_3 CH_3 CH_3 CH_3	—	—	23,2	16,82	12,43	2,41	4,20	2,03	—	26
10) $C_{24}H_{50}$	338	$= C_6H_9 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C_6H_9$ CH_3 CH_3 CH_3 CH_3	—	0,8119	18,21	9,1	6,28	2,27	4,04	1,58	—	66

9184

Konstitution und Schmelzpunkt.

Benzol	+ 5,5°
Toluol	- 95°
Isophylbenzol	- 94°
m-Xylool	- 54°
o-Xylool	- 29°
p-Xylool	+ 13°

Cetane s

$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_3$	+ 18°
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$	- 39°
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$	- 50°
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$	- 60°
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	- 68°

Number of monomer	Name of monomer	Chemical formula	Molar mass	Viscosity spcs. Cet.	Viscosity in cSt Ref. °C							
					20	30	50	75	100	125	150	175
1	C ₂₀ E ₃₀	394		0,9729/ 20	(22,2)	(22,6)	(9,3)	3,63	3,12	0,8	206	
2	C ₂₀ E ₃₄	392		-	(37,3)	19,8	13,6	4,70	3,28	1,0	174	
3	C ₂₀ E ₃₄	392		0,9617/ 40	(97)	(41,4)	26,06	6,65	3,46	1,91	124	
4	C ₃₀ E ₃₄	414		0,9929/ 20	1050	282	140	28,7	3,43	2,01	94	
5	C ₃₀ E ₃₈	422		-	68	30,2	18,7	5,26	3,62	1,39	116	
6	C ₂₀ E ₃₆	396		0,9187/ 40	(4700)	(785)	276	21,8	4,38	4,87	24	
7	C ₃₀ E ₃₆	422		0,9448/ 40	(20000)	(20000)	78	5,63	4,00	2700		

Verhalten bei gleichbleibender Molekülgröße. Je stärker die Verzweigung, je schlechter das Viskositäts-Temperatur-Verhalten und je höher die Viskosität. Je mehr sich die Gestalt des Moleküls der Regel ändert, umso ungünstiger wird die Einwirkung der Temperatur auf die Viskosität.

Das folgende

Bild 7 (Nr. 57 064)

zeigt die gleichen Erscheinungen bei den Kohlenwasserstoffen C_{16} und C_{24} . Sehr ungünstig sind kurze Seitenketten oder verzweigte Seitenketten, wie es die Kohlenwasserstoffe 16 bzw. 9 zeigen. Sehr bemerkenswert ist der Einfluss kurzer Seitenketten auf den Schmelzpunkt. Man vergleiche die Kohlenwasserstoffe 1-5. Hier bringt die Einführung einer Methylgruppe in das Hexadecan eine Senkung des Schmelzpunktes um 57° . Eine zweite Methylgruppe senkt ihn weiter um 40° . Hierdurch unterscheiden sich aliphatische von aromatischen Kohlenwasserstoffen wie das nächste

Bild 8 (Nr. 51 105)

zeigt. Man vergleiche Benzol, Toluol und die Xylole. Sehr ungünstig ist das Viskositäts-Temperatur-Verhalten, wenn die gerade C-Atom-Kette ganz oder teilweise zum Ring geschlossen wird, wie die nächste Tabelle lehrt.

Bild 9 (Nr. 57 061)

Hier sehen Sie, wie mit zunehmender Cyclisierung eine starke Erhöhung der Viskosität bei gleichzeitiger starker Verschlechterung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens eintritt. Besonderswert ist der Kohlenwasserstoff Nr. 7. Eine Folge dieser durch schwellige und langwierige Synthesearbeiten gewonnenen Erkenntnisse veranlaßte uns, darüber nachzudenken, wie sich diese Erkenntnisse technisch realisieren lassen. Das Paraffin-Krack-Produkt-Polymerisationsverfahren liefert uns stets ein Gemisch von Olefinen, deren Zusammensetzung wir nicht beeinflussen können.

Unsere Überlegungen führten uns auf das Athylen. Von Dr. Otto wurde zu jener Zeit gezeigt, daß man Athylen in Gegenwart von geringen Mengen Borfluorid zu n-Butylen polymerisieren kann. Wir glaubten, daß bei Anwendung eines stärker wirkenden Katalysators es dann auch gelingen müßte, Athylen höher zu vervielfachen, zu längeren Ketten mit langen Seitenketten. Durch Verwendung eines chemisch reinen Athyleins gelang es, mit Hilfe von Aluminiumchlorid Polymerisate zu erhalten, die ein gutes Viskositäts-Temperatur-Verhalten mit einem guten KHLverhalten verbanden. So entstand die Athylen-Schmieröl-Synthese.

Bei der Erprobung der Athylen-Schmieröle in der Praxis zeigte sich bei extremen Schmierbedingungen, daß die Schmierfähigkeit nicht immer ausreichend zu sein schien. Es ist nun in der Mineralölindustrie bekannt, daß man mineralische Kohlenwasserstoff-Schmieröle durch Zugabe von fetten Ölen in ihrer Schmierfähigkeit verbessern kann. Fette Öle, das sind Ester des Glyzerins mit hochmolekularen Fettsäuren, haben aber den Nachteil, daß sie thermisch außerordentlich empfindlich sind. Es wurde vermutet, daß diese thermische Unbeständigkeit ihre Ursache in der Empfindlichkeit der sekundären Hydroxylgruppe des Glyzerins hat. Durch Vermittlung von Herrn Dir. Dr. Giesen wurde mir das Trimethyloläthan zur Verfügung gestellt. Die hieraus mit Leuna-Carbonsäure hergestellten Ester zeigten eine sehr gute thermische Beständigkeit. Es ergab sich also die Möglichkeit Ester herzustellen, die den hohen thermischen Anforderungen des Flugmotors entsprachen. Dieser Erfolg wurde mit ein Grund zu meiner Übersiedlung nach Leuna, wo nun auf breitestem Basis zusammen mit Herrn Dr. Löwenberg, Herrn Dr. Metzger, Herrn Dr. Güncke, Herrn Dr. Heidinger und Fr. Dr. Rüsing der Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution und den Ester-eigenschaften untersucht wurde.

Das nächste

Bild 10 (Nr. 57 089)

zeigt Ester aus zwei- und vierwertigen Alkoholen, verarbeitet mit verschiedenen

Reinerungs- und Viskositäts-Alkoholosz.
Stabilisator-Tabelle

	visc. Gew.	Viskosität in cSt bei °C					Stock- punkt °C	
		20° C	30	38	50	99		
Trimethyloläthan	• 3 Mol 1-C ₁₁ -Ester	0,917	97,90	42,13	26,40	7,11	3,34	- 28
Trimethyloläthan	• 2 Mol " "	0,925	124,5	49,90	29,87	7,27	3,51	- 27
Trimethyloläthan	• 3 Mol - Lommersorbätere	0,949	125	42,36	24,8	5,57	3,76	- 48
" "	• 2 " " "	0,942	195	59,30	32,40	6,57	4,01	- 44
" "	• 1 " " "	0,982	427	105	51,5	7,80	4,34	- 33
Pentaerythrit	• 4 Mol 1-C ₁₁ -Ester	0,929	179,50	71,10	43,80	10,6	3,27	- 28
" "	• 3 " " " "	0,934	213,2	81,20	48,50	10,44	3,33	- 27
" "	• 2 " " " "	0,921	339,0	114,9	64,90	11,76	3,90	- 26

57082

Säuren. Vergleichen wir zunächst die Ester mit der normalen Octylsäure. Es zeigen sich zwischen Trimethyloläthan und Trimethylolpropan in der Viskositätshöhe und im Viskositäts-Temperatur-Verhalten keine Unterschiede, wohl aber im Kälteverhalten. Hier ist der Ester des Trimethylolpropanes dem des Trimethyloläthans $mp\ 61^\circ$ überlegen. Das Glyzerin ist im Viskositäts-Temperatur-Verhalten den beiden Alkoholen gleichwertig, jedoch ist die Viskositätshöhe geringer und der Stockpunkt wesentlich höher als der des Trimethylolpropanes, aber niedriger als der des Trimethyloläthans. Das Pentaerythrit gibt einen Ester mit wesentlich höherer Viskosität, noch höhere Stockpunkt und etwas besseres Viskositäts-Temperatur-Verhalten. Sehr interessant ist nun der Vergleich der Ester der vier Alkohole mit einer veresterten Säure, der 2-Aethyl-hexyleküre. Hier sind die Stockpunkte dieser vier Ester alle sehr tief. Zwischen Trimethyloläthan und Trimethylolpropan ist hier kein Unterschied. Der Ester des Glyzerins hat die niedrigste Viskosität, das Pentaerythrit wiederum die höchste Viskosität und zugleich das beste Viskositäts-Temperatur-Verhalten. Nutzt man statt der 2-Aethyl-hexyleküre das Carbonsäure-Gemisch, welches aus den von $200-250^\circ$ siedenden Alkoholen des Isobutylöles erhalten wird, so erhält man Ester, die im Viskositätsverhalten den vorher genannten gleichwertig sind, jedoch im Stockpunkt nicht ganz so günstig liegen. Bemerkenswert ist hier der Stockpunkt des Glyzerinesters. Derartige Ester könnten in der Lackindustrie als Weichmacher und in der Elektroindustrie als Schaltöle zum Einsatz gebracht werden. Sehr interessant ist nun die Auswirkung einer unvollständigen Voresterung dieser Polyalkohole auf das Viskositäts-Temperatur-Verhalten. Diese Zusammenhänge zeigt nachstehende

Bild 11 (Nr. 57 082)

Man erkennt sowohl beim Trimethyloläthan wie auch beim Pentaerythrit, daß die Viskosität umso höher und das Viskositäts-Temperatur-Verhalten umso schlechter wird, je mehr freie Hydroxylgruppen im Ester vorhanden sind. Das ist durchaus verständlich, denn freie Hydroxylgruppen bewirken eine starke

Assoziation der Ester-Moleküle. Alle Alkohole sind ja bekanntlich stark assoziiert. Interessant ist, daß diese Assoziation, wie Versuche die Herr Prof. Dr. Wolff in Halle mit seinen Mitarbeitern auf meine Veranlassung hin durchgeführt hat, zeigten, daß diese Übermolekülbildung vollkommen gleichmäßig erfolgt. Es sind in der ganzen Masse gleich viele einer, zweier, dreier, vierer bis zwölfer Moleküle vorhanden.

Auf den nächsten

Bild 12 (Nr. 57.083)

wird die Untersuchung von den Estern aus zweiwertigen Glykolen wieder gegeben. Als zweiwertige Glykole wurden Athylen-Glykol 1,4-Butylen-Glykol, 1,6-Hexylen-Glykol, 1,6-Methyl-hexylen-glykol und Dimethyloolpropan untersucht. Man erkennt bei den Estern der geradkettigen Glykole mit n-Oktylsäure ein Ansteigen der Viskosität und eine Abnahme, d.h. Verbesserung des m-Wertes mit steigendem Molekulargewicht. Interessant ist das Absinken des Stockpunktes beim Methyl-hexylen-glykol und beim Dimethyloolpropan. Hier macht sich wieder der Einfluß der Methylgruppe bemerkbar, wie wir ihn bereits kennengelernt haben beim Kohlenwasserstoff-Hexadekan. Sehr günstig wird der Stockpunkt, wenn man statt der n-Oktylsäure die Isoc-Oktylsäure oder die Leuna-Carbonsäure nimmt. Jedoch wird bei diesen verzweigten Säuren das Viskositäts-Temperatur-Verhalten etwas ungünstiger.

Auf den nächsten

Bild 13 (Nr. 57.498)

sind Ester der adipin- und Methyladipinsäure untersucht. Besonderswert ist der Vergleich von n-Octanol und i-Octanol-Ester. Der letztere hat ein ausgezeichnetes Fulterverhalten, es ist der Einfluß der Ethyl-Seitenkette. Ganz analog ist die Wirkung der Methylgruppe beim Vergleich von Cyclohexanol und Methyl-Cyclohexanol. Diese beiden Ester zeigen verglichen mit dem Octanol-Kate-

8

eine höhere Viskosität und ein ungünstigeres Viskositäts-Temperatur-Verhalten. Das steht ganz in Übereinstimmung mit den Untersuchungen an Kohlenwasserstoffen. Es sei erinnert an die Tabelle über die Cyclisierung der C-atom-Kette des Kohlenwasserstoffes C 28 (Bild 9). Die entsprechenden Ester der Methyl-adipin-Säure sind im Viskositäts-Temperatur-Verhalten nur unwesentlich unterschieden von denen der Adipinsäure, jedoch im Kälteverhalten sind sie teilweise wesentlich günstiger. Besonders technisch sehr interessant ist der Cyclo-hexanol-Ester der α -Methyl-adipin-säure. Er findet Verwendung als Uhrenschmieröl, weil er sich dadurch auszeichnet, daß er auf einer Metallocberfläche nicht verläuft, sondern gut in Tropfen zusammenhält. Ferner findet er Verwendung als Zusatzstoff in unserem Flieger-Drucköl.

In dem folgenden

Bild 14 (Nr. 57 092)

ist der Einfluß der Methylgruppe in der Dicarbonsäure eingehender dargestellt. Man vergleiche n-Octanol und n-Dodecanol-Ester der α - und β -Methyl-adipin-säure mit denen der Adipinsäure. Hier ist auffallend, daß die Ester der α -Methyl-adipin-säure im Viskositäts-Temperatur-Verhalten stets etwas ungünstiger liegen als diejenigen der β -Methyl-adipin-säure. Das ist ein schönes Beispiel dafür, wie wichtig die Stellung einer Seitenkette im Molekül ist. Verestert man die Säuren mit verzweigten Alkoholen, wie z.B. unseren Leuna-Alkoholen oder den Oxoalkoholen die man durch Oxidation von Di-isobutylen erhält, so erhält man Ester mit einem ganz hervorragenden Kälteverhalten. Besonders bemerkenswert sind hier die Ester der Sebacinsäure, die einen guten Stockpunkt mit einem ausgezeichneten Viskositäts-Temperatur-Verhalten verbinden und damit der Adipinsäure überlegen sind. Der Ester der β -Methyl-adipin-säure mit Leuna-Alkohol findet Verwendung bei der Herstellung von kältebeständigem Motoröl und Schmierölen, auch sind einige al-

Ester aus mehrwertigen Alkoholen und dem Salzester (II)

der Alkyloxide: $\text{XOC-}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{OCX}$

I = Iodacetylchlorid (ICl/IC)

	oper. Gew.	Viskosität in cSt bei °C					Steck- punkt °C
		20	50	50	99	20/99	
		20°C					
Methyldiglykol	+ II						
	+ n-C ₈ - Diure	0,952	45,53	20,10	13,50	4,30	3,00
		0,934	9,00	5,36	4,03	3,76	3,67
1,4-Pentadiglykol	+ II	0,993	57,70	26,80	17,70	5,30	3,35
	+ n-C ₈ - Diure	0,919	11,77	6,45	5,17	3,29	3,18
1,6-Hexadiglykol	+ II	0,993	64,20	29,55	19,80	6,14	3,16
	+ n-C ₈ - Diure	0,920	11,60	6,40	6,26	3,62	3,53
1,4-Dimethyl-diglykol	+ II	0,995	57,30	40,20	25,50	7,23	3,23
	+ n-C ₈ - Diure	0,916	13,40	8,58	6,53	3,71	3,52
Bisethoxyethoxyethoxy	+ II	0,992	64,00	27,90	17,90	5,30	3,46
	+ n-C ₈ - Diure	0,920	14,30	8,10	5,87	3,34	3,62
Triethoxylethan	+ II	1,011	226	91,75	47,67	10,75	3,30
	+ n-C ₈ - Diure	0,944	56,20	37,75	13,56	3,86	3,26
Tetraethoxylethrit	+ II	1,021	482	177,7	101,2	19,30	3,04
	+ n-C ₈ - Diure	0,959	50,79	23,80	15,69	4,73	3,50

5700

Leishmania amazonica form Antioquiana (n.s.)
Leishmania amazonica subsp. l.c. Guadalupensis
Leishmania

		spec. Ges.	Fluorescenz in nm bei ° C				Steck- punkt ° C		
			260	30	38	50			
1 C ₂ -Alkohol	+ 0 Mol C ₂ H ₄ O	+ Methylimidazole	0,916	24,00	18,70	8,70	3,22	3,43	< -72
	+ 1 "	"	0,948	37,50	38,30	32,0	4,30	3,30	- 65
	+ 2 "	"	0,976	99,00	27,40	18,30	5,74	3,16	- 50
	+ 4 "	"	1,002	92,00	40,90	21,60	7,72	3,13	- 32
	+ 6 "	"	1,021	124,40	54,10	34,80	10,00	3,37	- 38
1 C ₂ -Alkohol	+ 0 Mol C ₂ H ₄ O	+ Ethylimidazolium	0,916	28,20	14,60	10,00	3,52	3,49	- 70
	+ 1 "	"	0,950	45,00	21,90	14,70	4,73	3,40	- 60
	+ 2 "	"	0,974	67,10	29,07	19,90	6,14	3,24	- 55
	+ 4 "	"	0,998	98,00	42,90	27,10	8,31	3,06	- 50
	+ 6 "	"	1,038	180,0	79,20	47,00	12,30	2,92	- 16
Lösung-Alkohol 180/270 + 2 Mol C ₂ H ₄ O	+ Methylimidazole		0,972	53,30	24,60	15,70	4,96	3,46	- 29
	+ 2 "	+ Methylimidazolium	0,990	78,50	32,80	21,40	6,75	3,38	- 54
	+ 2 "	+ Ethimidazolium	0,949	119,70	50,60	32,30	8,96	3,16	- 55

Weichmacher für Igmit geeignet gefunden werden.

Auf dem nächsten folgenden

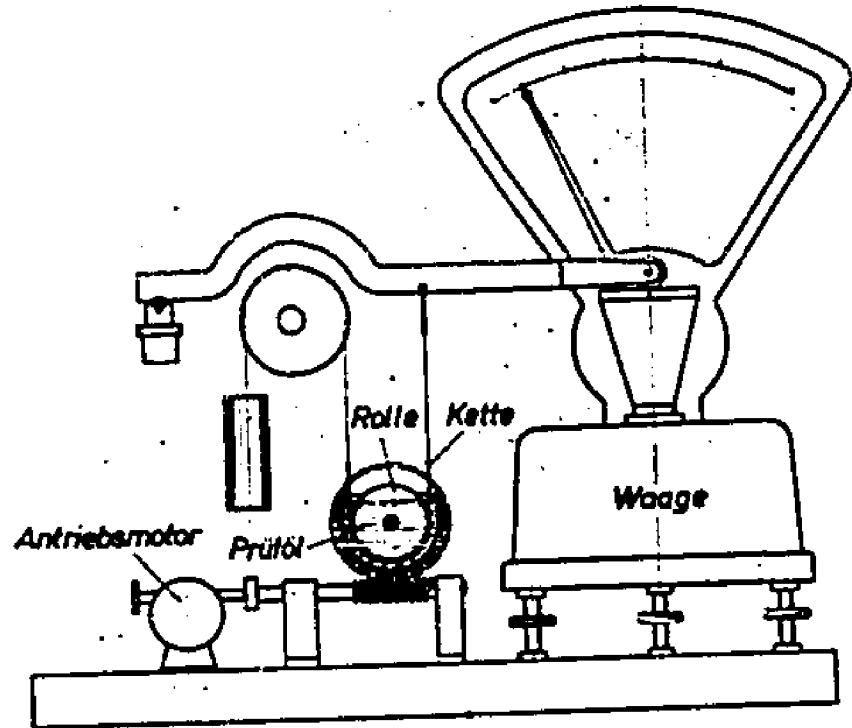
Bild 15 (Nr. 57 C96)

ist nun die Auswirkung einer Molekülvergrößerung auf das Viskositäts-Temperatur-Verhalten dargestellt. Es wurden hier mehrwertige Alkohole einmal mit einer normalen Octylsäure verestert und zum anderen mit den langkettigen Halbester der Adipinsäure mit der Leuna-Alkohol Fraktion 140-150, das ist in Wesentlichen C6- und C7-Alkohol. Man erkennt, daß diese letzteren Ester wesentlich höher viskos sind und im Viskositäts-Temperatur-Verhalten sogar etwas günstiger sind, als die Ester der normalen Octylsäure. Da in Halbester der verzweigte Leuna-Alkohol enthalten ist, so ist selbstverständlich das Kälteverhalten dieser Ester ausgeszeichnet, wie die Stockpunkte zeigen. Auch die Schmierfähigkeit derartiger Ester ist sehr gut. Sie haben als Schneideöl einen praktischen Einsatz gefunden. Man kann eine geradkettige Molekülvergrößerung nun auch in der Weise durchführen, daß man einen Alkohol ethoxyliert.

Auf dem nächsten

Bild 16 (Nr. 57 095)

ist das Ergebnis der Untersuchung dieser Frage wieder gegeben. Als Alkohol wurde zunächst das durch Oxidation von Di-Isobutylen gewonnene i-C₉-Alkoholgemisch benutzt. Die Ethoxylierung wurde durchgeführt durch Einleiten von Ithylenoxyd in den wasserfreien Alkoholen. Wichtig ist hierbei, daß alle Alkohol-Moleküle gleichmäßig Ithylenoxyd aufnehmen. Dieses gleichmäßige Verteilen des Ithylenoxydes gelang nur mit Hilfe vom Borfluorid als Katalysator. Man erkennt auf dem obigen Bild 16, daß mit steigendem Ithylenoxydgehalt die Viskosität sich erhöht und das Viskositäts-Temperatur-Verhalten verbessert wird. Insgesamt wird das Kälteverhalten umso schlechter, je mehr Ithylenoxyd.



57251



Reibungs-Prüfmaschine

Techn. Prüffeld
Oppen
1105

57

angelagert wird. Sehr interessant ist der Vergleich mit 2 Mol-Ithylenoxyd behandelten Leuna-Alkoholester aus Adipin-, Methyladipin- und Sebacinsäure. Das Kälteverhalten dieser drei Ester ist vollkommen gleich, die Viskosität nimmt zu und das Viskositäts-Temperatur-Verhalten wird verbessert in der Reihenfolge Adipin-, Methyladipin- und Sebacinsäure. Auch hier ist der Sebacinsäure-Ester der günstigere. Leider haben diese Ester den Nachteil, daß besonders Kohlenwasserstoffe und schlechter wasserlösliche mischbar sind, bzw. gar nicht mehr mischbar sind, wenn sie viel Ithylenoxyd enthalten. Mehr als ein Mol Ithylenoxyd darf man nicht anlagern, bei 2 Mol Oxyd geht die Mischarkeit mit Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur bereits verloren. Bei höherer Temperatur, z.B. 80° , wird dieser Ester jedoch vollkommen mischbar. Mit noch mehr Molen Oxyd geht die Mischarkeit bei höherer Temperatur auch verloren.

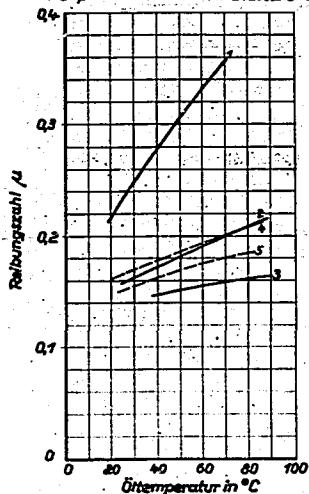
Nachdem wir nun die Beziehungen zwischen der Konstitution der Ester und ihrem Viskositäts-Verhalten einigermaßen kennengelernt haben, gingen wir daran, auch den Zusammenhang zwischen ihrer Konstitution und der Schmierfähigkeit zu untersuchen. Hier bedienten wir uns eines vom technischen Prüfstand in Oppau entwickelten Gerätes, der sogenannten Ketten-Apparatur. Sie besteht wie das

Bild 17 (Nr. 1 105)

zeigt, aus einer durch Gewicht belasteten Kette, die auf halben Umfang von unten gegen die Rolle gepresst wird. Kette und Rolle sind im Prüfzylinder 26. Mai 1940 tauscht, das durch eine elektrische Heizung erwärmt werden kann. Durch die Drehung der Rolle wird die Kette je nach der Schmierwirkung des Öles mehr oder weniger stark in der Drehrichtung mitgenommen und dadurch ein schreitender Ausschlag-an-der-Wange verursacht. Da zwischen Kette und Rolle ~~noch~~ eine punktförmige Berührung der einzelnen Kettenglieder stattfindet und die Umlaufgeschwindigkeit sehr gering gehalten wird, arbeitet das Gerät am Grunde der Grenzereibung.

Versuche in der Kettenmaschine.

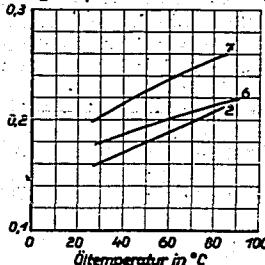
- 1 = Adipinsäure + *n*-Butanol 1,23
 2 = " " + *n*-Octanol 1,37
 3 = " " + *n*-Dodecanol 2,06 Eso
 4 = *n*-Methyldipinsäure + *n*-Octanol 1,55
 5 = *n*- β -Methyldipinsäure + *n*-Dodecanol 2,07



Versuche in der Kettenmaschine.

- 2 = Adipinsäure + *i*- C_8 -Alkohol (350)
 6 = " " + *i*- C_8 -Alkohol (350)
 7 = *Methyladipinsäure* + *i*- C_8 -Alkohol (350)

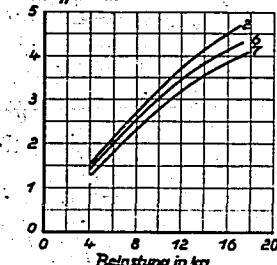
Reibungszahl/μ



Verschleißversuche.

- Scheibe aus Hartmetall gegen Stahl
 Versuchsdauer 10 Min.
 Öltemperatur 20°C

Ausschiff in mm³



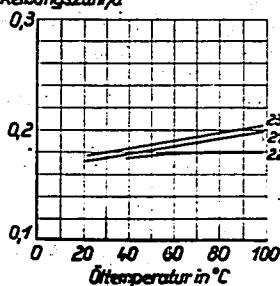
Versuche in der Kettenmaschine.

- 23 = Dimethylpropan + 2 Mol HOOC-(CH₂)₅COOC₃
 21 = 1,4-Butylenglykol + 2 Mol " "
 22 = 1,6 Hexylenglykol + 2 Mol "

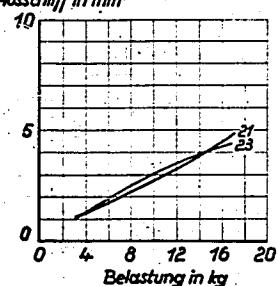
Verschleißversuche.

- Scheibe aus Hartmetall gegen Stahl
 Versuchsdauer 10 Min.
 Öltemperatur 20°C

Reibungszahl/μ



Ausschiff in mm³



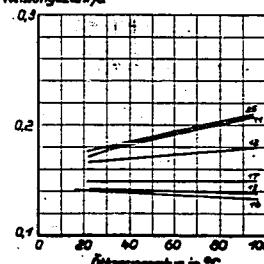
Versuche in der Kettenmaschine.

- 25 = Trimethyloläthan + Leuna-Carbonsäure analog
 11 = " " + *i*- C_8 -Säure
 12 = " " + Vorlauf-Fettsäure *Cr*-*C₉*
 13 = " " + 3 Mol *i*- C_8 -Säure.
 17 = " " + 2 " "
 16 = Pentaoxyritit + 4 "

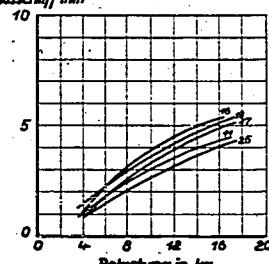
Verschleißversuche.

- Scheibe aus Hartmetall gegen Stahl
 Versuchsdauer 10 Min.
 Öltemperatur 20°C

Reibungszahl/μ



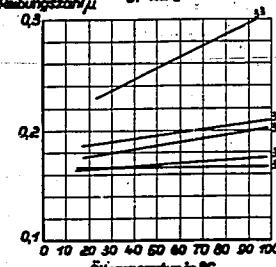
Ausschiff in mm³



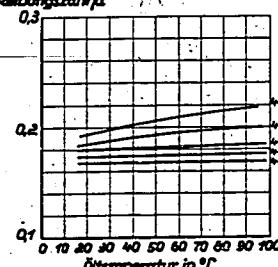
Versuche in der Kettenmaschine.

- $(C_6-(OC_2H_5)_2)_x$ + Methyladipinsäure
 33 = x = 0
 34 = x = 1
 35 = x = 2
 36 = x = 4
 37 = x = 6

Reibungszahl/μ



Reibungszahl/μ



Auf den nächsten

Bild 18 (Nr. 57 134)

sehen Sie einige Ergebnisse der mit dieser Apparatur gewonnenen Messungen ergebnisse. Die Kurven 1, 2 und 3 sind Meßwerte von Esteren der Adipinsäure und den geradkettigen Alkoholen Butanol, Glycerin und Decanol. Man sieht, daß mit steigendem Molekulargewicht die Reibungszahlen absinken und die Abhängigkeit der Reibungszahlen von der Temperatur immer günstiger werden. Ersetzt man in diesen Esteren die Adipinsäure durch die Methyl-adipinsäure, das sind die Ester 4 und 5, so sieht man, daß die Reibungszahl der Methyl-adipinsäure-Ester stets höher liegt, als die der entsprechenden Adipinsäure-Ester. Diesen Einfluß der Methylgruppe finden wir auf den nächsten

Bild 19 (Nr. 57 135)

wieder bestätigt beim Vergleich der Ester 2 und 6, sowie 6 und 7. Interessant ist hier nun die rechte Seite des Bildes, wo der Verschleiß der Ester gemessen wurde an einer Hartmetallscheibe die gegen eine Stahlplatte gedrückt wurde. Man sieht hier, daß derjenige Ester, dessen Reibungszahl am größten ist, den niedrigsten Verschleißwert aufweist.

Das gleiche Ergebnis zeigt das nun folgende

Bild 20 (Nr. 57 131)

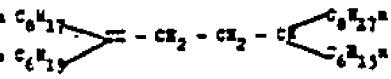
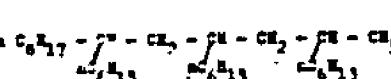
Hier sind die Ester zweiwertiger Glykole miteinander verglichen. Die niedrigste Reibungszahl hat der Ester mit der längsten C-Atom-Kette. Dieser hat wiederum den größten Verschleiß.

Das folgende

Bild 21 (Nr. 57 132)

zeigt noch einmal das starke Absinken der Reibungszahl mit ständigem Molekulargewicht des Esters. Man vergleiche Nr. 25 mit 11, 12, 13 und 16. Desgleichen wird die Temperatur-Abhängigkeit immer günstiger. Beim Ester 16 ist sogar mit steigender Temperatur eine geringe Abnahme der Reibungszahl festzustellen. Bemerkenswert ist ferner der Vergleich von 11 und 12: die verzweigte Säure hat wieder die höhere Reibungszahl und die stärkere Temperaturabhängigkeit der Reibungszahl. Weiters ist interessant, daß durch die unvollständige Veresterung die Reibungszahl nur wenig verschlechtert, die Temperaturabhängigkeit aber gar nicht beeinflußt wird; man vergleiche 17 mit 15. Bei den Verschleißversuchen ist wieder die Reihenfolge der Ester genau umgekehrt wie bei den Reibungszahlen. Auch bei den noch höher molekularen Esteren deckt sich dies.

Bild 22 (Nr. 57 130)

Nummer	Summen- formel	Mol- Gew.		open, Gew.	Viskosität in ml						Schnell- punkt		
					20° C	20	30	50	75	+	T.P.	T.I.	%
1	C ₃₂ H ₆₆	450		CH ₃ — (CH ₂) ₃₀ — CH ₃	0,776/ 79	(37)	(20,9)	(14,4)	9,20	2,96	0,96	187	+ 70,5
2	C ₃₂ H ₆₆	450			0,8140	35,77	27,95	12,2	3,89	3,54	1,26	149	ca=60
3	C ₃₂ H ₆₆	450			0,8135	36,12	27,46	11,0	3,74	3,64	1,37	134	ca=20
4	C ₃₂ H ₆₆	450			0,8125	36,56	26,30	12,1	3,74	3,71	1,42	118	ca=80
5	C ₃₂ H ₆₆	450		(CH ₃ H ₁₁) ₃ — C — C — (CH ₃ H ₁₁) ₃	0,8204	70,56	31,6	19,9	4,90	3,85	1,96	94	ca=50

57101

Unterschiede der Haftarbeiten an unbeschichteten und
metallisierten Grundflächen nach Errengungen von
L.L. Wolf, Halle

Stoff	Grundflächenspannung (dyn/cm) dunkel		Haftarbeit h (erg/cm ²) dunkel	
	Unter	Quecksilber	dunkel	Quecksilber
Benzin	31,25	380	43,0	120
Diesel	35,03	346	44,6	145
CHCl ₃	43,26	358	54,3	149
C ₆ H ₅ Cl	37,43	336	48,5	165
C ₂ H ₂	46,36	341	53,0	170
Merkurtau	27,12	340	68,5	160
Oktanöl	6,32	367	90,0	140
Safty-latum	6,74	335	94,6	175
Wasser	etwa 25	etwa 350	etwa 75	etwa 150

Wird wieder bestätigt das Abnehmen der Reibungszahl und die Verflachung der μ/μ -Temperatur-Kurve mit steigendem Mol-Gewicht.

Dieses interessante gegensätzliche Verhalten zwischen Schmierfähigkeit, wie sie durch die Reibungszahl gekennzeichnet ist und dem Verschleiß, findet seine Ursache in der Kraft mit der die Moleküle an der Grenzfläche festgehalten werden. Die Arbeit die aufgewandt werden muß um eine Fläche von 1 cm^2 Querschnitt von der Grenzfläche loszutrennen, heißt Haftarbeit. Sie kann bestimmt werden durch Messung der Grenzflächenspannung und der Oberflächenspannung der beiden Grenzflächenpartner. Es gilt hier die von Dupré abgegebene Beziehung: $E = \delta_1 + \delta_2 - \gamma_{12}$.

Von Herrn Prof. Dr. Wolff in Halle sind auf meine Anregung hin zahlreiche Stoffe in bezug auf ihre Haftarbeiten untersucht worden. Einige Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigt das nächste

Bild 23 (Nr. 57 101)

Interessant ist bei den Kohlenwasserstoffen das Verhalten des Benzols, welches wesentlich fester gehalten wird am Quecksilber als sein Hydrierungspunkt das Cyclohexan. In der Reihe der Alkohole erkennt man eine Zunahme der Haftarbeit mit zunehmender Verlängerung der C-Kette. Besonderswert ist, daß eine Zweizweigung der C-Kette eine Verminderung der Haftarbeit hervorruft. Bei den Säuren ist die Haftarbeit ähnlich unabhängig von der Molekülgröße. Das dürfte seine Ursache in der bei allen Säuren vorhandenen dionären Molekülklassifikation haben. Eine größere als die zweizählige Übermolekülbildung tritt nur bei den Ameisensäure auf. Bei den Estern beobachten wir genau wie bei den Alkoholen ein Ansteigen der Haftarbeit mit steigendem Mol-Gewicht des Alkohols. Besonderswert ist hier, daß eine Verzweigung der alkoholischen C-Atom-Kette eine Erhöhung der Haftarbeit nach sieht. Die Ursache in diesem unterschiedlichen Verhalten gegenüber den reinen Alkoholen liegt vermutlich in der Art wie die Moleküle an der Grenzfläche angeordnet sind. Es gibt hier zwei Möglichkeiten, entweder sie stehen senkrecht mit ihrer C-Atom-Kette auf der Grenzfläche, oder sie sind tangential angeordnet. Die Frage, welche Anordnung von den einzelnen Stoffarten bevorzugt wird, ist einmal abhängig von der statischen Stellung der Dipolgruppe im Molekül und zum anderen abhängig von der Lage und Größe des permanenten Dipols innerhalb der Gruppe.

Die Haftarbeiten sind natürlich nicht nur abhängig von Schmierstoff, sondern auch von dem anderen Partner der Grenzfläche. Auf dem nächsten

Bild 24 (Nr. 57 087)

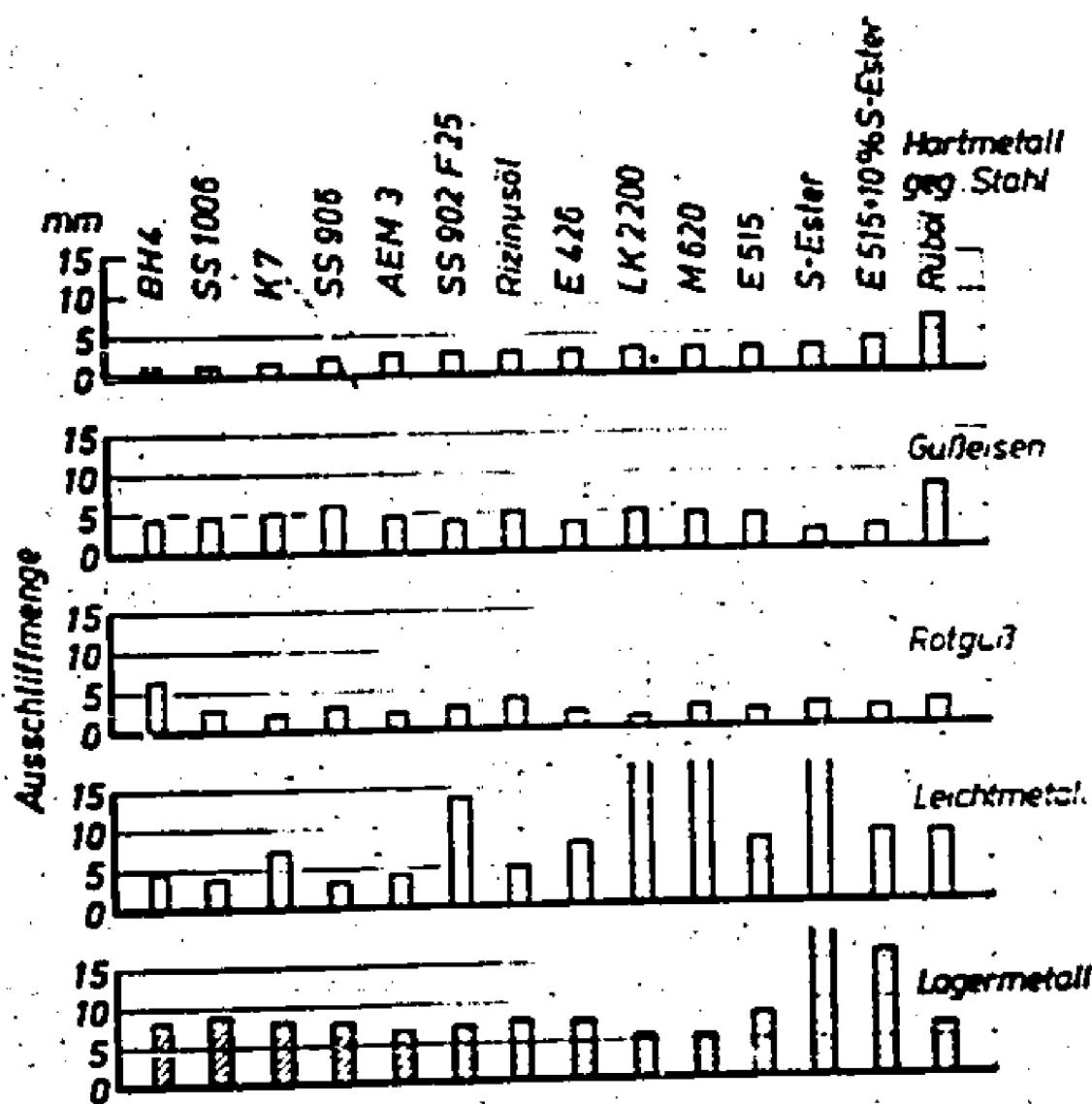
sind die Unterschiede verschiedener Haftarbeiten an einer wasserigen und einer metallischen Grenzfläche zusammengestellt. Man erkennt die großen Unterschiede

Permeabilities and Permeabilities of Polymers
and their Applications

Ed. L. J. Brügel

<u>Substance</u>	<u>Permeability Index</u> <u>(kg/m²)</u>	<u>Permeability Index</u> <u>(kg/m²)</u>
Cyclohexane	4 300	12 300
Toluol	5 600	14 300
CO ₂	2 400	35 000
Acetone	4 300	12 300
Propanol	4 700	12 300
Butanol	2 000	12 300
Hexanol	3 300	15 000
Propionitrile	3 300	17 300
Butyronitrile	5 300	17 300
Ethylenurethane	3 600	17 300
Propylurethane	3 700	17 300
Urethane	14 400	18 700
Glutathione	36 000	96 000
Ketone	5 000	
Etanol	4 000-7 000	

57085.



5113.

IG

Unterlagenblatt
1943

Verschleiß verschiedener Metalle
bei Verwendung verschiedener Öle

Tech. Prüfblatt
Oppen
1612

73

die zwischen Wasser und Quecksilber bestehen. Am Quecksilber haften die Stoffe im Durchschnitt 2 - 3 mal so gut wie beim Wasser. Aus den Haftwerten lassen sich nun die Haftfestigkeiten berechnen.

Das nächste

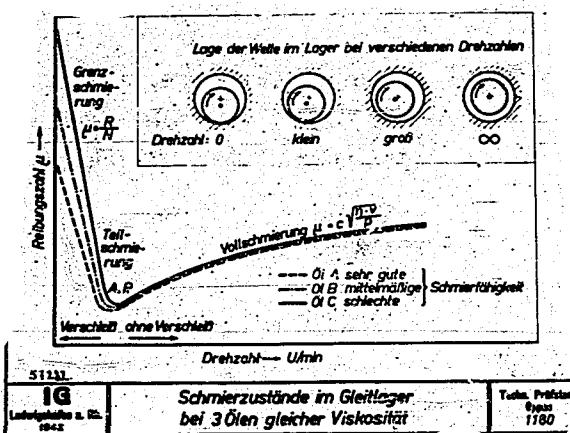
Bild 25 (Nr. 57 085)

zeigt Ihnen die entsprechenden Werte für Kohlenwasserstoffe, Alkohol und Säuren. Man erkennt wieder eine Zunahme der Haftfestigkeit bei den Kohlenwasserstoffen mit Zunahme des ungesättigten Charakters, bei den Alkoholen mit Zunahme der C-Ketten-Länge und bei den Säuren eine Unabhängigkeit der Haftfestigkeit von der Molekülgroße. Diese Haftfestigkeiten, da ja ein Maß geben für die zum Abreißen der Grenzfläche von 1 cm^2 Querschnitt benötigten Kräfte, entsprechen im Innern der Flüssigkeit bzw. des Metalls davon Zerreibfestigkeiten. Die letzteren rechnen sich aus den Grenzflächen-Spannungswerten. Es ist die Zerreibbarkeit $H_p=20$. Hier ist nun auffallend die Größe dieser Werte für Flüssigkeiten. Das Zerreißen einer flüssigen, organischen Säure erfordert die gleiche Kraft, ja evtl. eine grösseere Kraft als das Zerreißen eines Metalls wie Messing oder Eisen. Diese Tatsache erklärt uns ohne weiteres das umgekehrte Verhalten zwischen Reibungszahl einerseits und Verschleiß andererseits. Je grösser die Haftfestigkeit eines Schmierstoffes ist, um so tragfester ist die Schmierschicht, also um so kleiner ist die Reibungszahl einerseits, um so grösser ist aber andererseits auch die Kraft, mit der das Flüssigkeits-Molekül ein Metall-Atom aus seiner Grenzfläche herausreissen kann. Wir dürfen also bei der Entwicklung von Schmierstoffen, wenn wir auf einen niedrigen Verschleiß hinarbeiten wollen, nicht Stoffe entwickeln, die außerordentlich hohe Haftfestigkeiten aufweisen, sondern wir dürfen uns hier nur einen Optimus wählen. Um dieses anzustreben, dürfen wir nicht so sehr auf die Dipolkräfte des Moleküls achten, sondern müssen viel mehr auf die Dipersionskräfte des Moleküls, deren Ursache in der spezifischen Quantenbindung der C-Atom-Kette liegt, unseres Blick richten.

Es ist aber nicht nur der Schmierstoff für den Verschleiß verantwortlich, sondern auch der andere Grenzflächenpartner, das Metall, spricht hier mit.
Das nächste

Bild 26 (Nr. 1412)

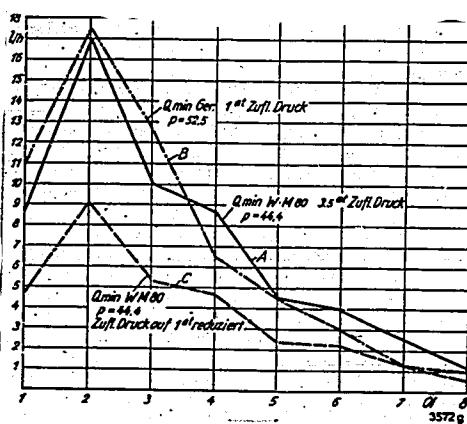
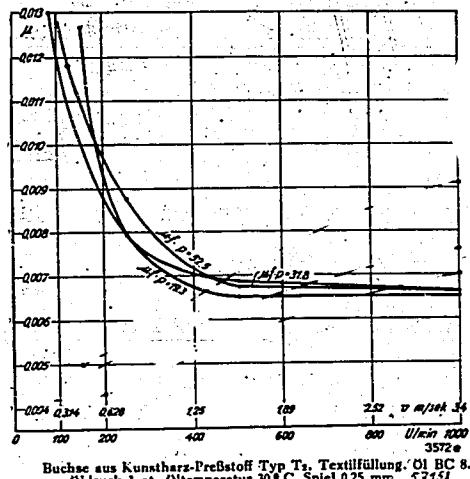
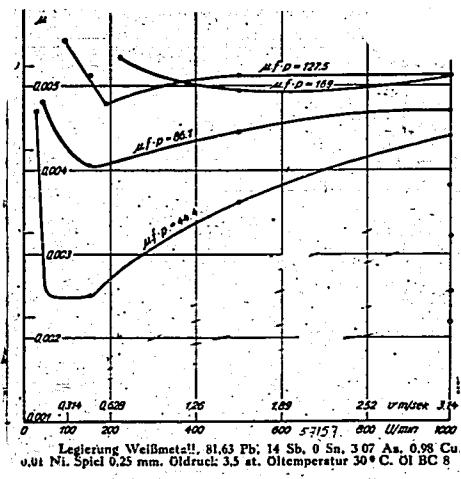
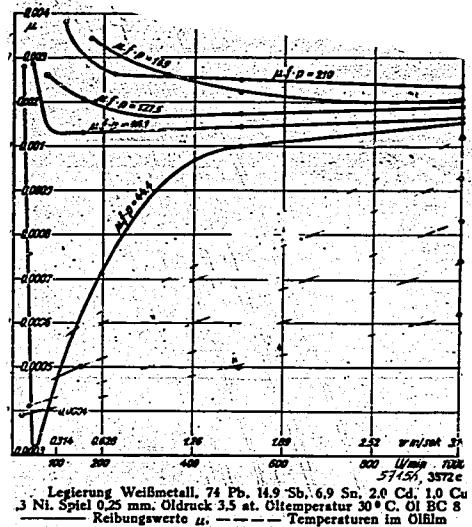
zeigt das unterschiedliche Verschleiserverhalten verschiedener Metalle gegenüber den gleichen Stoffen. Es kann ein Stoff, wie z.B. der Polyäther-Alkohol LK 2200 gegenüber Petrolat außerordentlich verschleißbeständig sein, während



51231
IG
Ladungshilfe z. 12.
1942

Schmierezustände im Gleitlager
bei 3 Ölen gleicher Viskosität

Treib. Preßstoff
Spur 1
1180



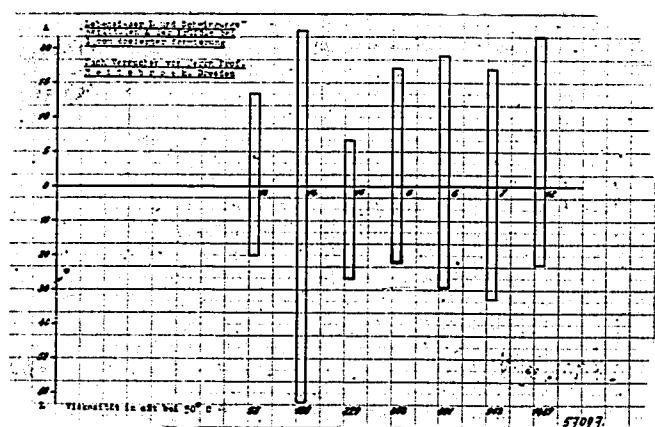
Vergleich der Olddurchlässigkeit zweier Lagerschalen aus WM 80 und Kunstharz-Preßstoff

Kurve A: WM 80, Olddruck 3.5 at, Olttemperatur 30°C, $p = 44.4$.

Kurve B: Kunstharz-Preßstoff, Olddruck 1 at, Olttemperatur 30°C,

$P = 44.4$

Kurve C: WM 80, Olddruck red. auf 1 at, α_{min} gemessen bei 8 Ölen verschiedener Zähigkeit



gewölbter Weichmetallring scharfig verkleistert wirkt, daß man beinahe sagen kann, das Weichmetall wird von ihm aufgelöst. Auch ein reines Mineralöl, wie z.B. Öl K 7 verhält sich gegenüber den verschiedenen Metallen sehr stark unterschiedlich.

Dieses unterschiedliche Verhalten der Öle gegenüber den verschiedenen Metallen kommt natürlich auch bei der eigentlichen Schmierung zum Ausdruck.

Auf dem nächsten

Bild 27. (Nr. 1180)

die verschiedenen Schmierzustände des Gleitlagers betrachtet, so macht sich auch hier die chemische Konstitution des Schmierstoffes bemerkbar und zwar in dem Gebiete, wo die Drehzahl gering und die Belastung entsprechend hoch wird. Das ist das Gebiet der Teilschmierung und der Grenzschnierung.

Auf dem folgenden

Bildern 28 (Nr. 57 156) 29 (57 157) 30 (57 158)

ist das unterschiedliche Verhalten verschiedener Lagernetalle in Grenzführungszustand bei dem gleichen Öl dargestellt. Die Versuche wurden von Herrn Prof. Dr. Heidebroek in Dresden durchgeführt. Sie sehen, wie je nach der Natur des Lagerwerkstoffes der Übergangspunkt von der Vollschmierung zur Grenzschnierung bei gleicher Belastung ja nach der Natur des Materials verschieden liegt. Es handelt sich hier um eine Auswirkung der Grenzflächenskräfte in dickeren Schichten der Flüssigkeit hinein. Da von der Grenzfläche eine Orientierung in tiefere Flüssigkeitsschichten ausgehen muss, wird ferner wahrscheinlich gemacht durch den auf dem nächsten

Bild 31 (Nr. 57 159)

geschilderten Vergleich der Wirkung zweier verschiedener Lagerstähle bei dem gleichen Öl. Man erkennt, wie bei einer gegebenen Lagerpaltweite für die Durchströmung einer bestimmten Ölmenge in der Zeiteinheit ja nach der Natur des Lagerwerkstoffes verschiedene Widerstände angewandt werden müssen.

Außerdem diesen Kräften, die von der Grenzfläche aus gehen, wird nun der Schmierzustand noch von anderen durch die Flüssigkeitsschicht verursachten Vorgänge beeinflußt.

Auf dem nächsten

Bild 32 (Nr. 57 097)

zeige ich Ihnen einige Messungsergebnisse die Herr Prof. Dr. Heidebroek an

C - 1 14

Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma



C - 1 15

Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma



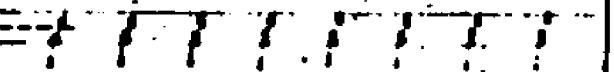
C - 1 16

Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma



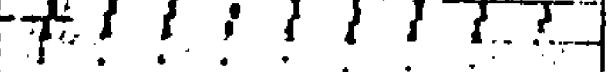
C - 1 17

Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma



C - 1 18

Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma



C - 1 19

Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma



C - 1 20

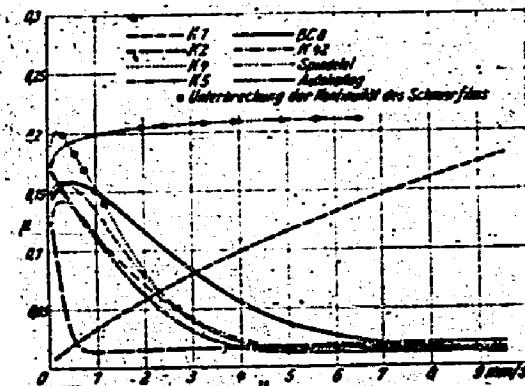
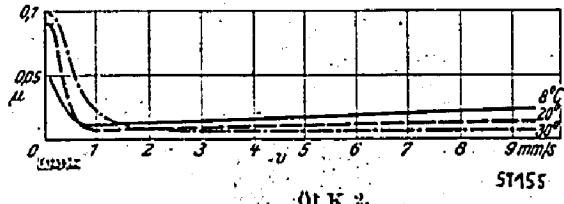
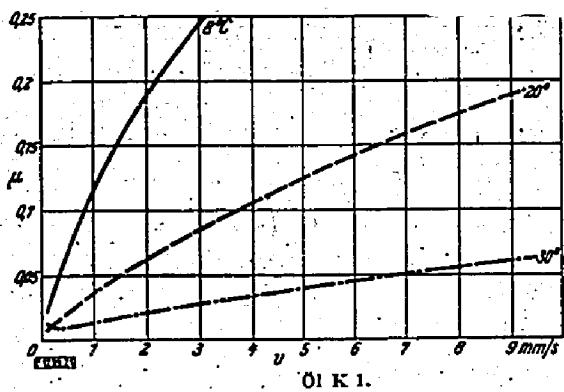
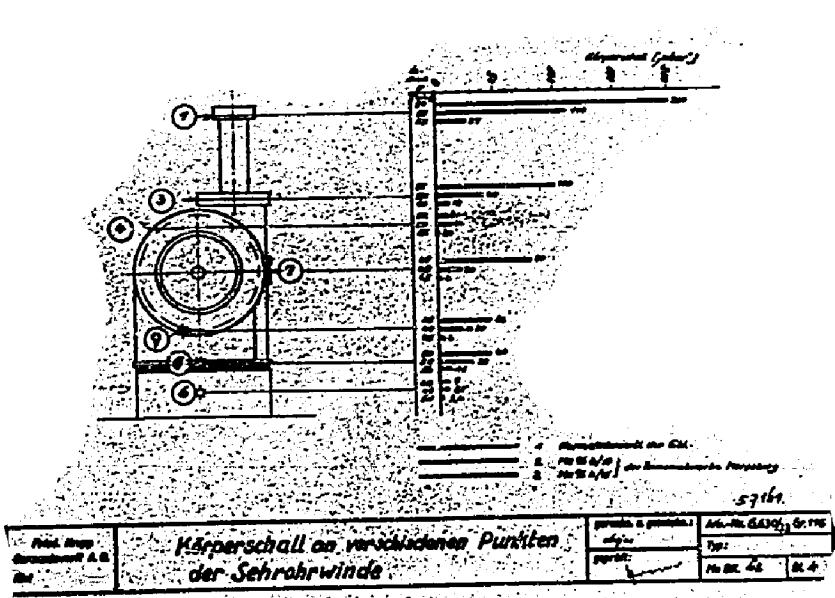
Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma Ma

einem Zahnräderprüfgerät gefunden hat. Dieses Prüfgerät besteht aus zwei sorgfältig gelagerten Zahnrädern, in deren Lagern ein Druckquarz eingesetzt ist, der die feinsten Schwingungen die von den Unschönheiten der Zahnrändern ausgehen, oscillographisch festzuhalten erlaubt. In diesem Gerät werden die Zahnränder mit einer genau dosierten, auf 1 cm bemessenen Schmierstoffmenge geschmiert und nun die Zeit bestimmt, die verstreicht, bis diese Schmierschicht versagt, was durch das Auftreten von Rostflocken auf den Zahnrändern, der sogenannten Reiboxydation, gekennzeichnet ist. Gleichzeitig wird oscillographisch der Schwingungszustand der Zahnräder aufgenommen und die Größe der Amplitude dieser Schwingungen ausgemessen. Es sind in diesem Bild neben in ihrer Viskosität und ihrem chemischen Aufbau verschiedenartige Öle untersucht. Man erkennt, daß die Lebensdauer, d.h. die Zeit bis zum Eintreten der Reiboxydation, sehr verschieden ist und in keinem Zusammenhang mit der Viskositätszahl steht. Das gleiche gilt für die Schwingungs-Amplituden, bei den Ölen 13, 14 und 15. Hier handelt es sich um drei Ester: Nr. 13 ist ein Polybutylen-Glykol, Nr. 14 ist ein Polyester aus 2 Mol Trimethyloläthan und 1 Mol Adipinsäure, vereinigt mit Leuna-Carbonatöle. Nr. 15 ist der gleiche Polyester, nur statt Leuna-Carbonatöle ist die Seifenfettsäure aus der Oppauer Paraffinoxidation benutzt worden. Man erkennt, daß 1 cm des Esters Nr. 14 eine außerordentlich hohe Schmierschicht aufweist, während der Ester Nr. 15 durch eine sehr kleine Amplitude seines Schwingungs-Oscillogramme ausgezeichnet ist. Dieser Ester gewährleistet also einen sehr ruhigen Lauf des Zahnrädergetriebes. Die Öle 5, 6 und 7 sind hochmolekulare Athylenpolymerivate mit einer wesentlich höheren Viskosität als der Ester Nr. 15 und trotzdem sind die Schwingungs-Amplituden dieses hochviskosen Öles doppelt so hoch wie die des wesentlich dünnflüssigeren Esters Nr. 15. Die Viskositätszahl, d.h. die Molekülgröße ist also für den ruhigen Lauf eines Getriebes von keiner Bedeutung. Entscheidend ist hier der Molekülbau. Das Öl Nr. 15 ist ein vollolziertes fettes Öl, dessen Schmier-eigenschaften im Gleitlager viel günstiger werden. Für die Zahnlagerschmierung bietet es keinen Vorteil.

Auf dem folgendem

Bild 33 (Nr. 57 094)

zeige ich Ihnen die Oscillogramme der oben bezeichneten Öle. Sie erkennen sehr deutlich den schönen ruhigen Lauf des Esters Nr. 15, verglichen mit dem unruhigen Lauf des siebenmal viskoseren vollolzierten fetten Öles Nr. 12. Es ist uns gelungen, die Athylenpolymerisation so zu lenken, daß man Polymerate erhält, die sich wie der Ester Nr. 15 verhalten, als schwingungsarmen



Einfluß verschiedener zäher Schmierstoffe auf den Reibungsverlauf.
Lager: NiNa-Bronze; Welle: C-Stahl, gehärtet, poliert; spez. Verhältnis: $\nu = 5,6 \text{ kg/cm}^2$; Lagerspiel: $s = 0,015 \text{ mm}$.



-Reibungsverlauf bei verschiedenen Mischungen der Öle K 1 und K 2.
Lager: Thermit; Welle: C-Stahl, gehärtet, poliert; spez. Lagerbelastung: $\nu = 5,6 \text{ kg/cm}^2$; Lagerspiel: $s = 0,015 \text{ mm}$.

57154

Elle - Verhalten einfacher E. G. - 01 e

Nr.	Tiefe in mtr			Zwischenstand ausgetragen bei	Zwischenstand eingetragen bei	= Bahnen laufgegangen bei
	-42°	-40°	-38°			
463	-	34450	21300	- 65°	- 59°	+ 58°
494	16100	11600	8370	- 62°	- 61°	- 60°
495	11220	8870	6130	- 64°	- 65°	- 62,5°

51026

15
wirken und damit schallabsorbend sind. Auf dem folgenden

Bild 34 (Nr. 57 161)

zeige ich Ihnen Schallmessungsergebnisse die von der Fa. Krupp mit einem
derartigen Öl ermittelt wurden.

Sehr interessant ist nun auch die Auswirkung derartig dämpfend wirkender
Öle auf den Reibungsverlauf eines Gleitlagers. Das gleiche Öl, welche hier
bei der Fa. Krupp untersucht worden war, wurde auch von Herrn Prof. Dr.
Heidebreck im Gleitlager studiert.

Das folgende

Bild 35 (Nr. 57 154)

zeigt Ihnen die Ergebnisse dieser Untersuchung. Hier sind fünf verschie-
dene Öle geprüft worden. Unser Dämpfungsöl ist das Öl K I. Das Öl K II ist
ebenfalls ein Athylenpolymerat mit einer geringen Viskosität. Sie er-
kennen sehr schön das vollkommen andersartige Verhalten des Öles K I, wel-
ches noch bei den geringsten Geschwindigkeiten den Vollschmierungsstand
aufrecht erhält. Auf dem unteren Teil des Bildes ist gezeigt, daß auch Mi-
schungen der Öl K I mit K II sich herstellen lassen, die den Grenzreibung-
zustand auch bei geringen Geschwindigkeiten vermeiden.

Das nächste

Bild 36 (Nr. 57 155)

zeigt Ihnen den Einfluß der Temperatur auf den Reibungsverlauf des Gleit-
lagers. Mit steigender Temperatur sinkt die Reibung, weil die Viskosität
erniedrigt wird. Wichtig ist nun, wie das untere Bild zeigt, daß auch bei
geringsten Geschwindigkeiten das Öl K I nicht zur Grenzreibung führt.

Der Einfluß der Temperatur auf den Reibungsverlauf bzw. auf die Schmierung
überhaupt, hat uns in den letzten zwei Kriegsjahren eine Menge von technischen
Problemen gebracht. Das erste dieser Probleme war die Schmierung von Jaffan
bei sehr tiefen Temperaturen, wie sie bei der Luftwaffe in grossen Höhen
auftreten.

Ich zeige Ihnen auf dem nächsten

Bild 37 (Nr. 51 026)

den Einfluß der Viskositätsstufe auf das Schließen eines Luftschiffmotoren-
geschwanzes bei sehr tiefen Temperaturen. Ich sage, die vom Herrn gestellt
wurde, hier mußte es zu schaffen, die bei - 60° ein eiszeitliches Sturzten-

Nr.	0 3 a r t	Steck- punkt unter	Viskosität in cSt.				T.P.	SC schmei- tig sättig		Durchbruch- zeit Satzzeit	Zitrat- bei- - 60°
			-55°	+20°	+30°	+99°		Anfang	Ende		
			—	—	—	—		—	—		
376	I,4 Butandiol + 1,4 140-G	-76	2640	9,00	5,31	1,78	3,197	1,07	3,00	2,80	nach 125 gefroren gut
367	Allylbenz + 1,4 140-G	-77	6160	14,5	7,87	2,34	3,157	1,216	2,8	—	— 230 —
290	Allylbenz + 1,4 160/250	-76	12220	21,1	10,5	2,62	3,136	1,359	3,0	2,80	— 3000 bis -40° gut
454	I - methylphosphat	-70	2963	11,0	6,60	2,20	3,968	0,975	2,65	2,77	— 2250 —
2903	Ester 290 + 15 % gelbst	-76	18300	19,3	9,00	2,51	3,193	1,333	2,70	3,00	— 3000 schwach lagritt —
190 CS	Ester 290 + 25 % als Thioeresternähe	-76	19180	17,7	9,20	2,51	3,123	1,384	3,00	—	— 150 gefroren —
408	I 376 + 25 % alko. I-CO-O-C ₂ -O-(CH ₂) ₄ -O-C ₂ -O-CO	-76	3510	9,11	5,31	1,82	3,122	0,949	3,00	—	— 125 — gut
102	I 376 + 45 % - wie 401	-76	2601	9,44	5,20	1,92	3,143	1,066	2,80	3,00	— 3000 —
103	I 376 + 55 % alko. I-CO-O-CH ₂ -CH ₂ -O-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CO	-76	4210	11,4	6,49	2,06	3,155	1,133	2,80	—	—
104	I 376 + 25 % alko. I-CO-O-CH ₂ -CH ₂ -O-(CH ₂) ₄ -O-C ₂ -O-CO	-76	6720	10,6	6,14	1,97	3,170	1,131	2,84	—	—
457	I 376 + 25 % alko. I-CO-O-CH ₂ -CH ₂ -O-(CH ₂) ₄ -CO-O-CO-O-CO	-76	7200	11,0	6,25	1,97	3,219	1,182	2,50	2,66	nach 3000 gut
441	I 376 + 25 % alko. I-CO-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CO	-78	2163	10,6	6,04	1,96	3,159	1,103	2,50	2,65	nach 3000 gut
442	I 376 + 25 % alko. I-CO-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CO	-76	1672	10,6	6,04	2,02	3,239	1,352	2,50	2,50	nach 3000 gut

51027

$$H_0 G_0 = \mathbb{C} [1] \circ$$

3

9045

des Maschinengewehres mit voller Schnellzahl ermöglichen. Wie dieses Bild zeigt, ist uns dies gelungen mit den Ölen 494 und 495. Wir haben zu diesem Zweck nach Stoffen suchen müssen, die bei einer sehr niedrigen Viskosität die hohen Drücke der verschiedenen Lagerstellen aufzunehmen vermöchten.

Auf dem nächsten folgen dem

Bild 39 (Nr. 51 027)

zeige ich Ihnen den Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution verschiedener Stoffe und ihrer Viskosität sowie ihrer Schmierleistung im Maschinengewehr. Die Letztere ist gekennzeichnet einmal durch die Zeit die für 50 Schüsse benötigt wird und zweitens durch die Anzahl der Schüsse die mit einmaliger Schmierung des Gewehres geleistet werden kann. Sie erkennen, daß Schusgeschwindigkeit und Gesamtschusszahl sehr verschieden sind, je nach der Struktur der einzelnen Stoffe. Der letzte Stoff Nr. 442 brachte die Lösung des Problems. Es handelt sich hier um einen Stoff der erhalten wird in dem man das Xanthogenat des Amylalkohols mit Schwefel-Chlorür umsetzt. Dieser Stoff stellt ein goldgelbes Öl dar, das etwa 50% Schwefel enthält, er ist sogenannte verflüssigter Schwefel. Er hat nicht nur auf dem Schmierstoffgebiet wertvolle Dienste geleistet, sondern auch auf dem Lackgebiet Einsatz gefunden. Für Kautschuklacke, sogenannte Pervinylanlacke bestand das Problem der Herstellung von vulkanisierbaren, streichbaren, flüssigen Lacksen. In dieser Stoff, Mesulfol genannt, in allen Lacklösungsmitteln löslich ist und beim Einbremsen der Lacke sich zersetzt unter Abscheidung von sehr reaktionsfähigen Schwefel ist, der sehr leicht das Parvinan nun zu vulkanisieren vermag. Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß es ein sehr glücklicher Gedanke von Herrn Dr. Giesen war, dem Schmierstofflaboratorium ein Lacklaboratorium anzugegliedern. Beide Gebiete gehören in den Anwendungsbereich der Grenzflächenforschung und der Erforschung der Struktur und Verhalten von Flüssigkeit.

Die Wirkung des Mesulfoles bei der Maschinengewehr-Schmierung zeigt das nächste

Bild 39 (Nr. 51 025)

merkenswert ist hier die unterschiedliche Wirkungsweise des Mesulfoles im Ester und in Kohlenwasserstoffölen. Man vergleiche 463 mit 469. Das Kohlenwasserstofföl erfordert, um gleich gute Schmiersleistung zu erreichen, einen höheren Schwefelzusatz, wie der Vergleich von 469 mit 495 zeigt. Wir haben uns daher in der technischen Ausführung auf eine Mischung von Ester und Kohlenwasserstofföl 50 zu 50 einstellen müssen. Dieses Produkt wird seit Januar 1941 in steigendem Maße bei der Luftwaffe eingesetzt. Wir fingen an mit monatlich

R e n t o g e n A c h s e n s e i t e

	WintereI 2/191 III	WintereI 2/192 III	WintereI 2/193 III	WintereI 2/194 III	WintereI 2/195 III
Asphalt	0,08	0,7	3,0	0,08	0,5
Karsen	2,7	11,8	11,3	15,5	15,3
Carbone	3,4	5,0	1,9	1,6	1,6
K_2NO_4 - Lösliches 6 x 2 Ms 3 mm	16,2	16,7	20,9	18,0	19,7
Acetum - Dalgel. 20°	3,3	6,9	10,4	4,6	9,0
Pareffin	2,0	2,2	2,9	4,5	3,9
NN - Ole.	64,6	58,6	51,4	57,9	56,7

Chart	Stock-point ° C	Tischwerte für $\lambda = 2 \text{ cm}^{-1}$					T.J.
		-30°	-20°	+30°	+50°	+90°	
1) 2/166	-40	16380	2583	10,97	6,00	1,713	75
2) 2/191	-34	37100	1710	8,61	4,81	1,600	73
3) 2/1	-43	7076	1311	8,24	4,78	1,638	90
4) 2/61	-44	5399	1248	8,27	4,85	1,645	90
5) 2/194	-38	meat noBar	1482	8,21	4,83	1,650	104
 Zusammenfassung							
6) 2/166 + 2/191 1 + 1	-35	24630	2192	-	-	-	-
7) 2/1 + 2/61 + 2/194 1 + 1 + 1	-35	6574	1155	-	-	-	-
8) 2/61 + 2/194 1 + 1	-40	9300	1270	-	-	-	-
9) 2/1 + 2/194 1 + 1	-34	7273	1225	-	-	-	-
10) 2/1 + 2/61 1 + 1	-42	6093	1322	-	-	-	-
11) Klebung 1 - 3	-35	9993	9993	9,41	5,30	1,657	81
12) Ester 436	-74	52,0	20,3	1,73	1,53	1,17	169
13) H 1 - 3 + 125 Barmer	-40	3235	729	6,73	4,03	1,543	95
14) Klebung 7 + 65 Ester	-41	3390	931	7,11	4,23	1,584	101
15) " 7 + 125 "	-44	2285	660	6,07	3,74	1,521	102

80765

Sangverordnungen natürlicher Aboessäle

S l a r s	bei + 50°			bei + 20°			bei - 10°		
	1. Sothe	6. Sothe	Gesamt- menge	1. Sothe	6. Sothe	Gesamt- menge	1. Sothe	6. Sothe	Gesamt- menge
1	379	265	1912	120	120	760	0,1	4,3	25
2	299	101	1050	20	0,6	26	0	0,3	0,9
3	349	325	2123	126	119	756	3,8	9	52
4	353	181	1517	90	81	329	0	1,3	4,5
5	409	349	2232	122	117	741	0,4	4,4	23
Gemisch 1 - 5	378	243	1807	81	22	245	0,3	2	12
Gemisch 1 - 5 + 125 Ritter	511	359	2325	121	92	461	0,8	3,4	22
Gemisch 1 - 5 + 10% Gossi	455	240	1980	152	141	901	11	18	114

54694

5 t und sind heute bei 50 Meter angekommen.

Ein zweites Einsatzgebiet für unsere Ester fanden wir bei der Reichsbahn. Hier galt es für den Osten mit beständige Achsenöl zu schaffen, d.h. Achsenöl zu entwickeln die bei -40° ein gutes Saugvermögen im Schmierpolster der Güterwagen besitzen, denn von der guten Saugleistung des aus Kunstseidenfetten bestehenden Schmierpolsters der Güterwagen hängt die einwandfreie Schmierung der Achsenzulager und damit die Ablaufgeschwindigkeit der Wagen von Verschiebeabhang der Güterbahnhöfe ab. Läuft der Güterwagen im Winter nicht die notwendige Schienentstrecke ab, so erfordert das Ausweinen-dernahmen und Zusammensezten von Güterwagen einen grossen Lokomotivpark, der für diesen Zweck nicht vorhanden ist. Die Achsenöle, welche bisher bei der Reichsbahn benutzt wurden, bestehen aus den Abfallprodukten der Erdöl-Raffinerien.

Das nächste

Bild 40 (Nr. 50 764)

zeigt die Zusammensetzung der mineralischen Achsenöle. Man sieht sie enthalten nur etwa 50-60% richtige Schmieröl-Kohlenwasserstoffe, das Übrige sind unerwünschte Fremdkörper verschiedener chemischer Zusammensetzung.

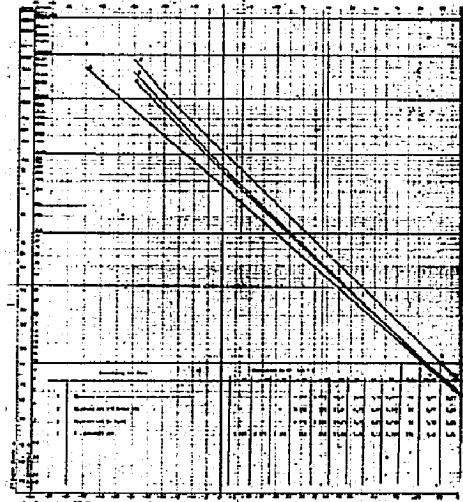
Das Bild

Bild 41 (Nr. 50 765)

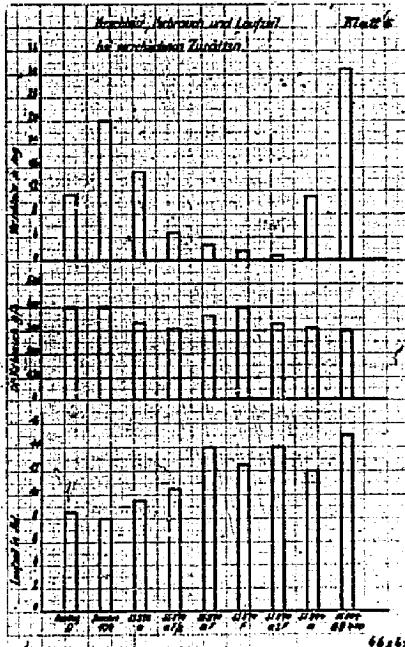
zeigt das Viskositäts-Temperatur-Verhalten dieser Öle. Man sieht die starken Unterschiede in der Viskositätshöhe bei -25 und -30° . Man sieht ferner beim Vergleich der Eischungen der Öle untereinander, siehe 6 und 7, bzw. 8, 9 und 10, daß sich die Öle gegenseitig sehr stark beeinflussen. Wir versuchten zunächst durch Zugabe eines Esters die Öle zu verdünnen und damit ihre Kälteverhalten zu verbessern. Es gelang auch auf diese Art und Weise die Viskositäten bei tiefen Temperaturen stark herabzusetzen. Jedoch das Saugverhalten im Schmierpolster konnte durch diese Maßnahme, wie das folgende

Bild 42 (Nr. 54 694)

zeigt, nicht in dem gewünschten Ausmaß verbessert werden. Ein Zusatz von Ester wirkt hier besser, wie besonders das Saugverhalten bei -40° zeigt. Die Verbesserung des Gasöles beruht darauf, daß dieses in der Lage ist, Paraffin und die übrigen Fremdkörper wie Harze und Asphalte gut zu lösen, während der Ester dieses nicht vermögt, in dem Temperaturgebiet aber, in dem der Ester mit den Kohlenwasserstoffen und diesen Stoffen mischbar ist, machen sich seine Unlös-



37008 11 x 21,06



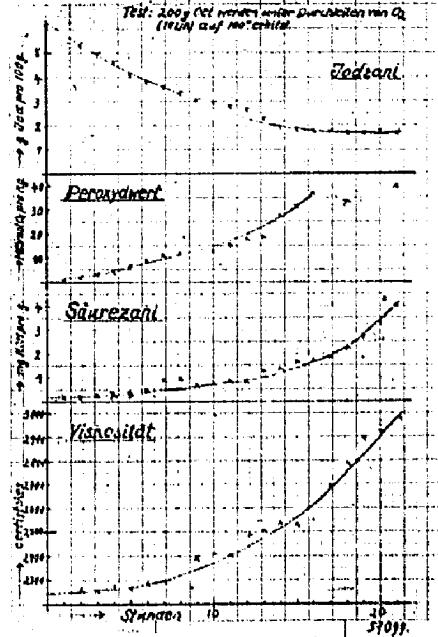
66461

Von-Zw.	88 970 + 88 904 + Zylinder 3, 1 + 1 und damit ohne Schiene 3	Laufzeit in Stunden	Veränderung des Längen- ausdehnungs- beitrag	Überstand m/Max.	Fließgesch. bei 55°	V.L.
644	88 970 3	8,5	-	400	2,95	93
	88 970 4	11	-	360	3,50	-
674	88 970 4 + 557	10,5	-23 %	310	3,73	109
672	88 970 4 + 10 557	14	-23 %	325	3,69	109
590	88 970 5 + 20 557	14	-23 %	350	2,50	105
673	88 970 5 + 10 557	19,5	-27 %	400	3,07	110
						110
670	88 904 4	12	-4,5	310	3,08	114
519	88 904 4 + 10 557	17,5	-19 %	400	2,49	114
524	88 904 4 + 20 557	19,5	-17,5	405	2,34	112

45715

Oxydative Veränderungen von SS-001 905
Tabelle 2007 mit Werten unter Durchdringung von O₂
(10%) auf 100°C bel.

Zedrank



Kapillarströmte bemerkbar, wie das erhöhte Gangvermögen bei +50° zeigt. Wir haben nun das Problem in der Weise gelöst, daß wir eine Mischung von etwa 40 Teilen eines Adipinsäure-Esters mit etwa 60 Teilen eines synthetischen Kohlenwasserstoffes zusammengaben. Diese Mischung war auch bei tiefen Temperaturen vollkommen homogen, wie der gewöhnliche Verlauf der Viskositäts-Temperaturkurve unseres Y-Achsenöles auf dem nächsten Bild zeigt.

Bild 43 (Nr. 57 109)

Im Vergleich mit den natürlichen Achsenölen lehrt. Die erforderlichen Kohlenwasserstoff-Komponente gewinnen ^{wir} durch eine Nachpolymerisation derjenigen Kohlenwasserstoffe, die beim Zersetzen des Aluminium-Chlorid-Schlammes der SS 906-Produktion anfallen. Durch einen Entschied des Herrn Reichsministers Dr. Dörpmüller vom März vorigen Jahres soll bis zum Jahre 1945 der gesamte Wagenpark der deutschen Reichsbahn auf dieses Öl umgestellt werden. Diese Umstellung wird zur Folge haben, daß in der deutschen Erdölindustrie etwa 90 000 Jato Erdöl Produkte für andere Verwendungszwecke freigegeben werden können.

Zum Schluss komme ich nun auf das wichtigste Anwendungsgebiet der Synthese, das Gebiet der Motorenenschmierung, das Ausgangspunkt für alle unsere Arbeiten gewesen ist.

Auf dem folgenden

Bild 44 (Nr. 46 841)

ist die Auswirkung eines 25%igen Esterzusatzes zu einem Kohlenwasserstoff-Flugmotorenöl gezeigt. Man erkennt einmal die Verlängerung der Laufzeit durch den Esterzusatz, ferner die starke Verminderung des Verschleißes an den Kolbenringen. Auch bei dem synthetischen Öl Nr. SS 904 wird, wie das

Bild 45 (Nr. 45 115)

dargestellt, eine wesentliche Verbesserung der Motorenlaufzeit durch den Esterzusatz erreicht. Wichtig ist aber, daß auch bei Esternaten ein Inhibitor entgegen ist, wie der Vergleich der Versuche 475 und 580 lehrt. Da die Erhöhung des Inhibitorenzusatzes fanden wir vor etwa 8 Jahren, wieder durch motorische Versuche. Erst in der letzten Zeit ist es uns gelungen, die Wirkung dieser Stoffe etwas näher kennen zu lernen.

Auf dem nun folgenden

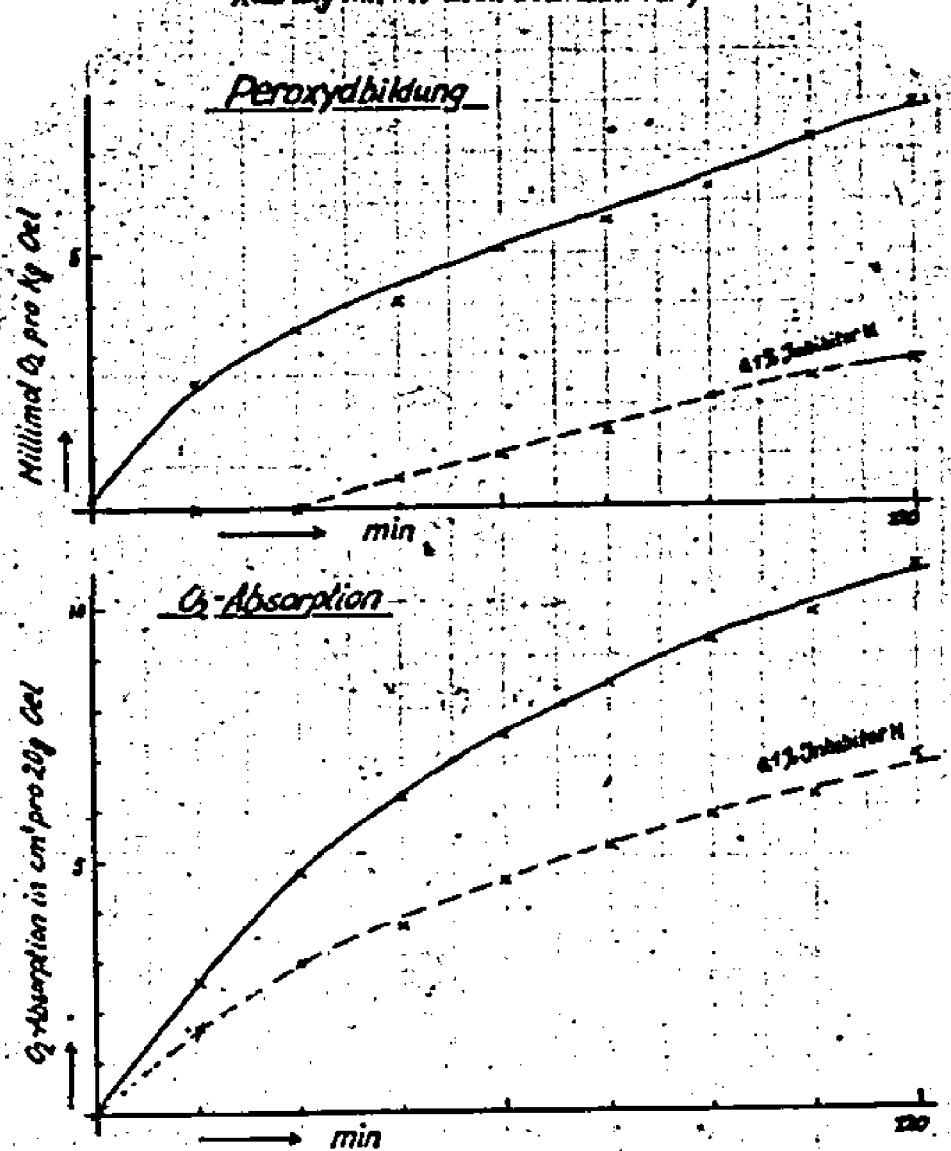
Bild 46 (Nr. 57 093)

wird die Einwirkung von Sauerstoff auf unser Synthesewöl SS 906 gezeigt.

O₂-datire Veränderungen von SS-Oel 906

Test: 20 g Oel werden in O₂-Atmosphäre unter intensiver
Belichtung mit 4 KV-Licht bestrahl. Temp 40°

Peroxydbildung

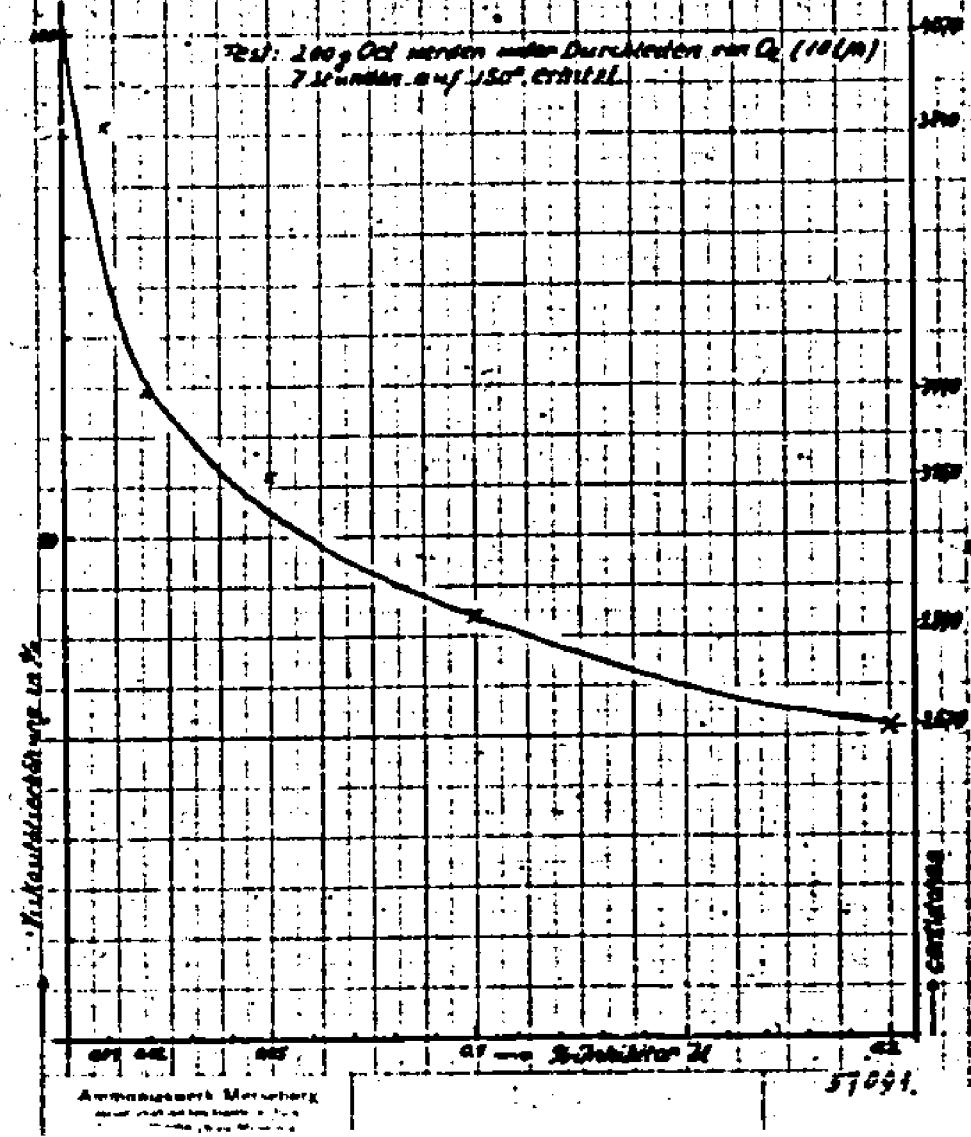


57093.

Oxydative Veränderungen von SS-Oel 906

Abhängigkeit der Viskositätszähmung vom Inhibitor Gehalt

z.B.: 100 g Oel werden unter Durchmischen von Cu (106 ppm)
7 Stunden auf 150° erhitzt.



Diese von Herrn Dr. Pfeiffer begonnenen und von Herrn Dr. Haichle jetzt fortgesetzten Versuche lehren, daß das Öl S 906 Sauerstoff aufnimmt unter der Bildung von Peroxyden. Gleichzeitig nimmt mit steigendem Peroxydgehalt die Viskosität ab, die Säureszahl zu und ganz stark die Viskosität zu. Besonders der letztere ist eine sehr ungünstige Entwicklung, wenn man die Aufgabe hat, ein kaltebeständiges Öl entwickeln zu müssen; denn von einem kaltebeständigen Öl muss man verlangen, daß es auch beim Verbrauch seine Viskosität nicht ändert. Wenn dann durch den Verbrauch, also durch oxydative Einwirkung, eine dauernde Viskositätssteigerung eintritt, dann geht damit die Kaltebeständigkeit verloren. Wir mussten also nach Stoffen suchen, die die Ursache der Eindickung, das ist die Peroxydbildung, verhindert bzw. vermindert. Im Silber fanden wir einen Stoff, der, wie das

Bild 47 (Nr. 57 093)

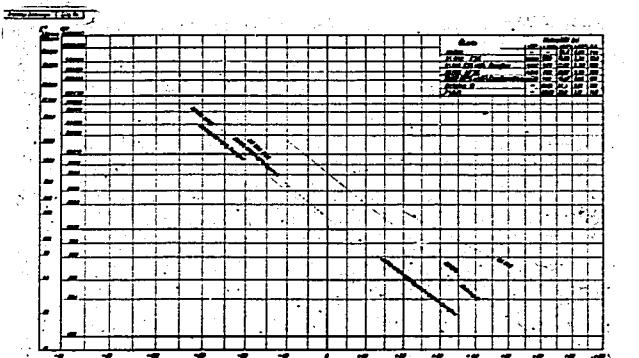
zeigt, die Sauerstoffaufnahme und damit die Peroxydbildung sehr stark vermindert, wenn auch nicht vollständig beseitigt. Wir verwenden dieses Silber in Form eines Salzes vom Diisobutylen-phenolsulfids. Es hat sich bei diesen Untersuchungen gezeigt, daß nicht jede organische Silberverbindung gleich wirksam ist.

auf dem

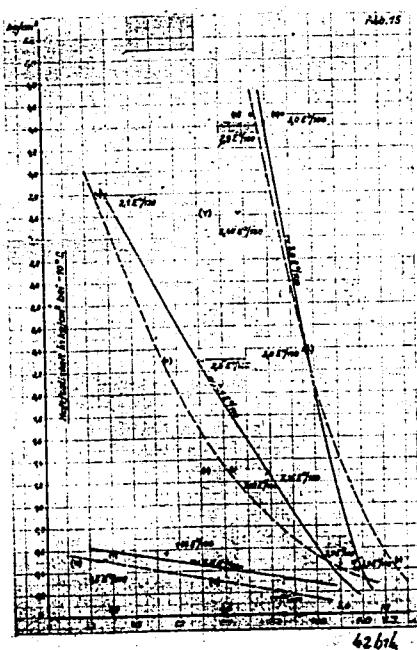
Bild 48 (Nr. 57 091)

ist die Abhängigkeit der oxydatischen Viskositätszunahme vom Inhibitorgehalt dargestellt. Man erkennt, daß ein Zusatz von 0,2% dem Viskositätsanstieg um etwa die Hälfte verhindert. Bei der motorischen Prüfung dieses Inhibitors konnte die Laufzeit um 100% verbessert werden und gleichzeitig die Lackbildung auf der Kolbenfläche erheblich heruntergesetzt werden. Gleichzeitig wurde die Viskositätszunahme des Oles im Gebrauch ebenfalls stark herabgesetzt. Besonders wichtig an diesen motorischen Versuchsergebnissen ist die Herabsetzung der Lackbildung, wir wissen, daß diese Lacks hoch sauerstoffhaltige Stoffe sind. Wir können jetzt vermuten, daß die primäre Ursache ihrer Bildung die Peroxydwirkung ist. Praktisch wirkt sich die Herabsetzung dieser Lackbildung dahin aus, daß die Überhältniszahlen der Motoren heraufgesetzt werden können, d.h. es kann an Bedarfsgeschwindigkeit eingespart werden.

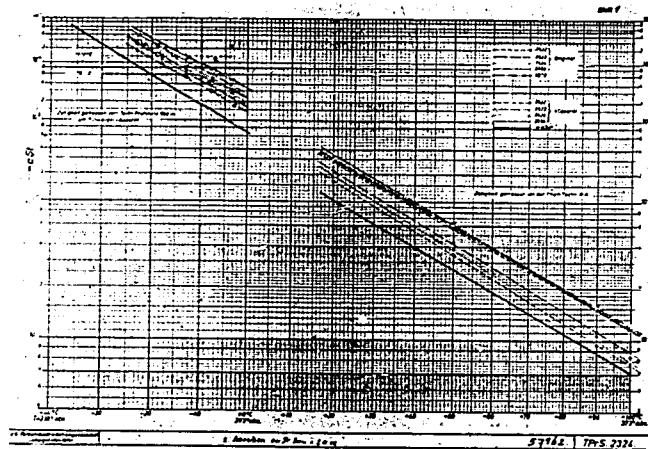
Ein Ziel der Schmierstoffforschung muß sein, Öl zu entwickeln, die überhaupt keine Verunreinigungen an irgend welchen Erdölkomponenten hervorruft und das mit dem Schmierstoff zu einem Komplement des Motors werden lassen. Hier kann die in das Gesetz der organischen Katalysen fallende Inhibitorenentwicklung entscheidende kriegswichtige Beitrag liefern.



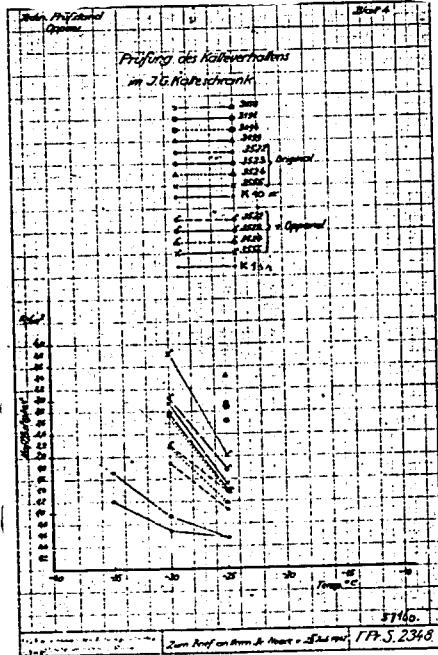
M -2
52270



42616



57762 TPS.2324



Zum Prof. von Strom zu Strom + 2 Schaltschriften TPS.5.2348

Bild 49 (Nr. 32 270)

zeigt den gegenwärtigen Stand der Entwicklung eines Kälte-Viskositäts-Ols. Das Ziel dieser Entwicklung muss sein, ein Öl zu schaffen, daß bei -40° nicht mehr als 2000 E° aufweist. Auf dem Gebiet der Autöle gibt das Bild den gegenwärtigen Entwicklungszustand wieder:

Bild 50 (Nr. 57 152)

Mit dem hier dargestellten Öl konnte im vergangenen Winter eine SS-Division im Osten ohne Kultschwierigkeiten fahren. Die Aufgabe, die uns hier die Autoindustrie stellt, deren Lösung wir anstreben sollen, ist ein Öl mit einer Maximal-Viskosität von etwa 1000 E° bei -40° .

Auf dem folgenden

Bild 51 (Nr. 42 614).

ist der Zusammenhang zwischen dem Viskositäts-Temperaturverhalten und der Haftfestigkeit dargestellt. Die Haftfestigkeit ist ein Maß für diejenige Kraft die aufgewandt werden muss, um eine im Öl gehemmte Welle in der Kälte in Bewegung zu setzen. Sie wird gemessen in einer von technischen Prüfstand Oppau entwickelten und von der Luftwaffe allgemeine eingeschritten Apparatur. Man erkennt auf dem Bilde, wie mit der Erhöhung der Viskosität die Haftfestigkeit stark zunimmt. Will man bei hochviskosen Ölen die geringen Haftfestigkeitswerte von niedrig viskosen Ölen erreichen, so muss das Viskositäts-Temperaturverhalten, gekennzeichnet durch den Richtungsfaktor n , sehr stark verbessert werden. Es müssen n -Werte von 3,0 und darunter erreicht werden. Zur Zeit liegen wir bei 3,2.

Auf dem folgenden

Bild 52 (Nr. 57 160)

zeige ich Ihnen die zugehörigen Haftfestigkeitswerte unseres gegenwärtigen Kälteautoöles. Man erkennt, daß dieses bei -35° die gleiche Haftfestigkeit hat, wie das bisher beste mineralische Wehrmachtswinteröl bei -35° . Wir sind also dem gesteckten Ziel schon sehr nahe gerückt.

Erschwert werden jetzt im Kriege alle diese Entwicklungsprobleme noch dadurch, daß die Rohstoffe, die für die Problemlösungen benötigt werden, momentan immer knapper und knapper werden. Wir müssen daher unsere synthetischen Arbeiten auch zur Lösung von Rohstoffproblemen einsetzen. Das ist in der letzten Zeit geschehen durch die Wiederaufnahme der im Jahre 1938 begonnenen Kopolymerisationsarbeiten. Wir haben darauf aufgekommen, daß man aus Paraffin, Asphalten und Dauzen befriedige Schmelzviskositäten ohne schlechten Lohn durch veredeln kann. Indem man sie unzersetzt mit dem Schmelzpunkt erhält.

Nr.

O l e r g

Laufzeit - Verbesserung gegenüber
Stammes.

1	Schmieröldestillat aus Nienhagener Öl mit AlCl_3 , raffiniert + SS 1100 1 : 1	25 %
2	Mischpolymerisat aus dem obigen Nienhagener Öl und Paraffinkrackprodukt 1 : 1	40 %
3	Nienhagener - Schmieröldestillat mit Propen behandelt dann mit AlCl_3 raffiniert und gemischt mit SS 1100 1 : 1	25 %
4	Nienhagener Schmieröldestillat mit Propen behandelt mischpolymerisiert mit Paraffinkrackprodukt 1 : 1	100 %

4577

Produkt	Verwendung auf dem Schniererstoff-Gebiet
Methanol	Zersetzung des AlCl_3 - Schlammes der 33-Oel-Synthese
Isobutylalkohol	Esterole
Isobutylalkohol	Carbonsäuren
Higher Isobutylcelalkohole	Esterole
Trimethylol-Methan	Esterole
Athylen	SS 900 - Schnierole
Amine	
Isoigninsäure	
Phenol	Inhibitoren r., s., u.
Cyclohexanol	Uhrenole
	Esterole
Kresole	Kresole
Kresole	Methylketone
Mersol	Mersulfamidoessigsäure (Hg)
Mersol	Korrosionsschutzester

57773

tigen Rohpolymerisaten von Paraffin-Krack-Produkt-Polymerisaten. Dabei treten die im Mineralöl vorhandenen reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffe in Reaktion mit dem Paraffin-Krackprodukt-Polymerisaten, wobei sie alkyliert, polymerisiert und isomerisiert werden und man erhält ein Mischpolymerat das in seinen motorischen Eigenschaften, wie das folgende

Bild 53 (Nr. 45 174)

zeigt, der rein physikalischen Mischung aus Syntheseprodukt und Mineralölraffinat überlegen ist. Dieses Verfahren haben wir übertragen im letzten Jahr auf die Äthylen-Polymerisation mit dem gleichen Erfolg und planen nun den Bau einer Raffinerie in Moosbichlbaum, in der die Vereinigung der Verarbeitung von Naturprodukten mit Synthese-Produkten technisch realisiert werden soll. Damit kommt das im Jahre 1938 aufgefandene und zum Patent angemeldete Verfahren endlich zum praktischen Einsatz. Wir wollen an den Bau dieser Donauraffinerie ferner den Wunsch knüpfen, daß dort nicht nur auf der Schmierstoffseite die Vereinigung von Natur und Synthese vollzogen wird, sondern daß dort auch auf der Treibstoffseite sich beide die Hände reichen mit den Zielen, die Ausnutzung des Naturproduktes immer vollkommener zu gestalten.

In diesem folgenden Schlusselfeld möchte ich kurz zusammenfassend zeigen, welchen Einfluss die Schmierstoffforschung bis jetzt auf die Ausgestaltung der Produktionen unserer organischen Abteilung gewonnen hat. Sie sehen auf diesem

Bild 54 (Nr. 57 173)

dass bis auf zwei Stoffe alle Produktionen unserer Abteilung für das Schmierstoffgebiet dienstbar gemacht werden konnten.

Das "neokische Spiel" ist aus derzeitigen Daten eine ausgewogene, siedbewusste Forschungsarbeit den Schmierstoffen abgewandt. Für die Zukunft wollen wir hoffen, daß die bisherige Forschungs- und Entwicklungarbeit zum Wohle unseres Vaterlandes beibehalten werden kann, denn nur dank dieser Arbeiten gelangen uns die Lösungen vieler Kriegsprobleme.