

Zurück an *Nymphenburg*
Vorzimmersmann Dr. Dr. Pletsch
12. Juni 1943 Do/Bu

Hochdruckversuch
Lu 550

10

Kolloquium am 12. Juni 1943.

939

Referat Nr. 4: Die Abhängigkeit von Butanol über die Temperatur-Viskositäts-Kurve von Schmelzölen.

In seiner Arbeit in Öl und Kohle, 1939, Seite 27, sieht H. auf die Unterschiede zwischen enzymatischen Reaktionen und den Fließen eines Flüssigkeits. Während bei chemischen Reaktionen, die die Konstitution einer Substanz verändern, nur energierichtige Stöße benötigt werden, muss man beim Fließen einer Flüssigkeit sämtliche Stöße in Rechnung ziehen.

Es ist daher zu erachten, daß manche ohnige Eigenschaften, die für die Konstitution von Bezugnahme ist, ohne Einfluss auf die Viskosität bleibt. Dies wird klar, wenn man auf den Beispiel folgender drei Flüssigkeiten:

- 1) Dihydroxyisooctylanthracen
2) Butanol
3) n-Oktan,

Abbildung 1 zeigt den Temperatur-Viskositäts-Verhältnis der drei konstitutionell verschiedenen Substanzen.

Abbildung 1

Das Dihydroxyisooctylanthracen hat das höchste Molekulargewicht, ist kompliziert gebaut und hydroxylisch oxydiert.
Das Butanol hat keine OH-Gruppen, das kleinste Molekulargewicht und ist stark oxydierbar.
n-Oktan ist eine normale Flüssigkeit.
Aufzählig in dieser Abbildung 1 ist der stetige Abfall der Viskosität mit der Temperatur bei der Dihydroxyisooctylanthracen. Trotzdem sind mathematisch berechnete, längs der Viskositäts-Temperatur-Kurve identisch.
H. benötigt dies, um der von ihm vorgestellten Formel

$$\log \eta = a + \frac{b}{T - c}$$

In die oben Formel sind:

$$\eta = \text{Viskosität}$$

$$T = \text{absolute Temperatur}$$

$$a, b, c = \text{Konstanten.}$$

Es beschreibt dieses Gleichung:

$$(\log \eta) = a - \left(\frac{b}{T} + c \right) \quad \text{in } ^\circ\text{C}$$

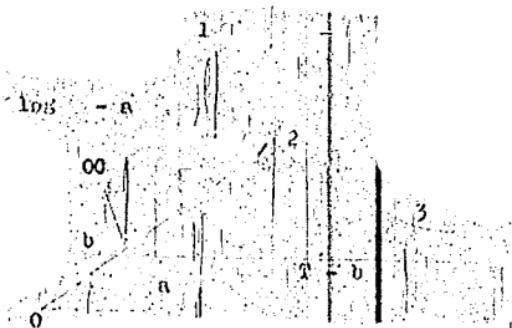


Abb. 2

Man hat damit die Gleichung einer Hyperbel mit rechtsinklissen Asymptoten, wenn man die Viskosität in Einheiten log-a und die Temperatur in Einheiten T⁻¹ einträgt. In Abbildung 2 ist dies getan und man sieht, daß Normal-Oktan in der Verhältniszahl der Temperatur-Viskositäts-Kurve den Dihydrodipropylketonat nach hohen Temperaturen zu liegt.

Durch eine Koordinatenverschiebung gelingt es also nach H. zu beweisen, daß das Temperatur-Viskositäts-Verhältnis dieser drei ausgedehntlich verschiedenen Substanzen praktisch das gleiche ist.

Um festzustellen, ob dieses Verhältnis für viele andere Flüssigkeiten auch gilt, trug H. die Konstante a über die Konstanten a für verschiedene Stoffe auf.

Er findet, daß viele Stoffe auf einer Geraden liegen, z.B. Aliphatische, monooykische Kohlenwasserstoffe, Alkohole bis C₅, niedermolekulare Säuren, Ester und Halogenidörivate. Diese Stoffe haben er vom viskosimetrischen Standpunkt aus verwandt.

Nicht auf dieser Geraden liegen polyalkylische Kohlenwasserstoffe, höherer Alkohole, Säuren und Ester, Poly-Alkohole und Poly-Ester.

Es ist später vor der Faraday Society (Transactions Farad. Soc. Band XXXV, August 1939, Seite 1053 f.) gehaltenen Vortrag kommt H. auf die Guzman-Madrile'sche Formel und erachtet den Punkt O, der auf der Hyperbel an der Mittellinie zwischen den Koordinaten liegt. Vergleicht man die Hyperbel in der $T = \log T - b$, so ist sie nicht mehr in den Koordinaten $\log T$ und T verstrichen, sondern in dem Koordinaten $\log T$ und T verstrichen ist, so erhält man einen neuen Nullpunkt O (vergl. Abb. 2).

Die Entfernung OO' ist nun nach H. der Mittelpunkt der Temperatur-Viskositäts-Kurve zu nennen. Sie ist also stets ein absoluter Viskositäts-Index.

Bei der Untersuchung von hochgelegten Reihen bewegt sich der Punkt O auf einer geraden Linie, wenn die Entfernung OO' mit der Temperatur bis zu einem bestimmten Wert zunimmt und dann abfällt.

Da die Temperatur-Viskositäts-Kurve eben stetig ist, je größer b in der obigen Gleichung ist, daß man bei Abstufungen suchen, desto kleiner möglicherweise ist. Dies gilt für Aliphaten. Sie haben für die gleiche Viskosität den höchsten Molekulargewicht, den höchsten Flusspunkt, den niedrigsten Dampfdruck und Konsistenz. Sie sind über thermisch aus verarbeitet. Öl. Dagegen sind polycyclische, die zwar thermisch sehr stabil, haben aber große Neigung zu Verunreinigungen, schlechte Temperatur-Viskositäts-Kurve und hohen Dampfdruck.

Für Temperaturumwandlungen 300° empfiehlt H. das Lipatschje Öl mit hohem Viskositätsindex, Flusspunkt und Flüssigkonsistenz.

Nom. van Öl beim Durch Röhren und verdampfen soll; so ist ein Öl von günstigerem Charakter vorstellbar.

Für hohe Temperaturnahmen eignlich sind polyk. Öle. Vergleichbar, H. gibt in Tabelle die Werte für $T = \log T - b$, Logarithmus b und σ für drei paraffinische und drei hydroaromatische, die verschieden Viskosität hat. Das paraffinische Öl ist durch Röhrdurchgang von Kautschuk mit Hochdruck gewonnen worden.

Auf den Daten, die H. nicht nahm berücksichtigt, beruhen noch (mit einer Schätzung des spezifischen Gewichts) folgende Werte:

	Paraff. Öl			Hydro-arab. Öl		
	1	2	3	1	2	3
Visk. 0 St/20°	70	630	15.200	22	62	636.000
σ C	193	197	13	200	265	211
V.L. geschätzt	45	120	1	1	-50	-

Daraus darf die Entfernung OO' für die praktische Beurteilung von Öl nicht mehr brauchbar sein als ein Viskositäts-Index.

Ziffernentsprechend sind diese Ergebnisse bestätigt (Fig. 13) so hier Arbeitsebenen, ebenso
für die Spuren von $\text{D}_1\text{O}_2\text{B}_1\text{C}_1\text{O}_1$. Über dem Zustand verhangt von Sonderfunktion und
Assoziativer-Merkzettel-Komplex-Vorfall von y verschiedene Vorhabensstellungen geben,
dass diese Daten nicht jetzt abweichen von der vorhergehenden Bezeichnung
von "Zehn Arbeitsstufen". Nichtsdestotrotz ist dies ein interessanter und wichtiger Befund, der auf den Unterschieden
der Verteilung von Arbeitsebenen zwischen y und x nicht unbedeutend.
Zusammengefasst wurde, dass Arbeitsebenen im Fall x weit voneinander entfernt
Realisationen besitzen können.

Schmiedel'sche durch die Entwicklung von Paraffin.

Nach Lippert kommt es noch leicht zu einem der absonderlichsten und schwerwiegendsten Fehler, die durch Cholesterin vor Kurzfrist nicht die Verketzung mehrerer Chlorparaffin-Moleküle zu einem Hochmolekularen Schmiedelöl im Gegensatz von Stoffen mit großer Querstruktur und Konkavität einheitlichen Konsistenzes hervorruft. Hier werden ringförmige Kettenketten über die Konstitution hinweg aus den Behältern, die auf allgemeine Fischart nicht vor, doch darf man zulassen, dass die Bildung dieser die wechselseitig verdrängt und in wässrigen Lösungen beständig, aber durch die Salzmetathesereaktion zersetzt wird, über viele Jahre auch mehr Chlorparaffin-Moleküle in Vorrat einer Anzahl von ihnen bestehen, das einen Chlorparaffin-Molekül und eines, das ebenso ein Paraffin-Molekül sind. Verbindungskettener oder monomerer Estersäureketten die untereinander angetrennte Moleküle erzielten Charakter erhalten, so dass das Vorwiegen einer langgliedrigen Kette Molekülketten gewährleistet ist. Dieser Vorrat ist in Abhängigkeit von einer Kreislaufreaktion beständig. Im wesentlichen besteht zu Anfang zwei Chlorparaffin-Moleküle aus 1,3 - 7 Atomen Cl pro Paraffin-Molekül durch Abspaltung der Chlor-Atome, 11 Atome des Wasserstoffes, 6 Cl-Atome des anderen und 10 Atome des Sauerstoffs mit dem H-Atom, Cl-Atome des anderen Sauerstoff-Moleküls zu einem Schmiedel-Molekül verbinden. Es wäre auch möglich, dass eine Abspaltung von einem Cl-Atom mit einem benachbarten Molekülchlorid vorliegt, oder die Polarisierung der aneinanderliegenden ungesättigten Moleküle unterliegt. Ferner ist der Aufbau des ungesättigten Charakters und seiner Verteilung bestimmt, so dass die Tatsache, dass dieses Schmiedelöl von Menschenköpfen in der Lipophorezone der Summe von nach Paraffin-Molekülen befindlichen wünschbaren Säuren auch die Tatsache, dass diese Polarisierung von Chlorparaffin-Molekülen besteht, auf die Menge an der das Schmiedelöl synthetisch hergestellt werden können. Die Verteilung von Paraffin-Molekülen auf verschiedene geingorenen Molekülgliederungen als Paraffin ist nicht nur unzweckmäßig erstaunlich, da nur zuerst geringe Auskopplung bei grosser Verharzung und großem Wasserstoffgehalt der entstehenden Öle erzielt werden. Dafür hilft also hier der Echtharzöl-Synthetos wohl nur Paraffin-Moleküle ausgespart und die Herstellung von hochdurchlässigen Harzen.

Große Anforderungen werden zu stellen an die Kultivierungsart der Rechteckparaffin-Mischung, die Synthesen von esterifizierten, wie synthetischen. Diese dieser Art ist eine Funktion des Paraffin-Gehaltes am Öl, bzw. der Konzentration der entsprechenden Chlorparaffin-Lipide, den jetzigenen Leistungsfähigkeit durch entsprechendem Alt-Fettöl oder Rohöl, so dass die erforderlichen Stückpunkte von 10 bis 20, auch von 20, wesentlich einfacher. Verarbeitung einer Synthese der Paraffin-Mischungen war Synthese von Paraffin-Fettölen, ist jetzt eine Sache zu betrachten. Die Verarbeitungsmethode ist Paraffin-, und Paraffin-Mischungen mit Chlorparaffin durchsetzbar, sofern sie nicht zu hochgradig ungesättigt sind. Ein Beispiel für ein solches Chlorparaffin ist das sogenannte "Lipoid". In diesem Falle ist es kein Paraffin, sondern ein Paraffin-Chlorparaffin, das es möglich ist, dass es durch die Synthese von Paraffin-Chlorparaffin hergestellt werden kann. Durch Zusatz von

Maximaler (max.) Körpertemperatur Höchste Temperatur bei den Kindern gesehen war	Spontaneit Gesamtzahl der Kinder Gesamtparaffin Fett	zahlenwerte bei den Kindern gezählt wurden	Spuren bei den Kindern gezählt wurden	Spuren bei den Kindern gezählt wurden	Spuren bei den Kindern gezählt wurden	Spuren bei den Kindern gezählt wurden
150-250°	0,940	4	2	6	6	7
160-260°	0,940	3	2	20	14	10
180-290°	0,950	3	0	10	10	10

Die Kinder unter den untersuchten waren 62% (61%) von 60% davon gleich, ob X-ray durch Zerdesertion, röntgenologisch, endoskopisch oder durch Paraffin untersucht, jedoch nur 11% (45%) waren dies bei allen vier Methoden. Somit ist es schwierig mittels einer einzigen Methode die Verdachtsweise der Ausbreitung zu stellen, so dass die Röntgenaufnahmen auf Grundlage des Sonogramm abgerechnet und verbilligten Röntgenuntersuchungen erlaubt werden.

Gen. Röntgen

Zurück zu

Vorzimmer Dir. Dr. Pfei

Begriffe und Definitionen zur Theorie der Schmelzkurven.

Eine wichtige Eigenschaft der Schmelzkurve ist die Viskosität in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur; zur Kennzeichnung dieser Beziehung sind vorzeit η Konzentrationsgrad im Gebrauch der Viskositätsindex V.I., der Richtungsbewert n und die Polhöhe W .

Der V.I. wurde von Dean und Davies empirisch festgelegt. Wenn man im Viskositäts-Temperatur-Diagramm die beiden Kurven für eine Öl mit möglichst geringer bzw. möglichst großer Zähligkeitsänderung einträgt, bei 38°C . ($= 100^{\circ}\text{ F}$) einen Schnittpunkt parallel zur Ordinate (Viskosität) legt und den oberen Schnittpunkt mit "O", den unteren mit 100 bezeichnet, so kann man eine untersuchende Öl zwischen diese beiden Kurven eingebettet und so durch die Ziffer des Schnittpunktes mit der Skala bei 38°C konzentrationsrechnerisch ermitteln, sich der Viskositätsindex als

$$\text{V.I.} = 100 \cdot \frac{L - U}{L + R}, \quad \text{wo } L \text{ die Viskosität des schlechteren}$$

(low grade) R die des besseren (high grade) und U die des zu untersuchenden Öls bezeichnet. In der Abbildung sei die Veranschaulichung:



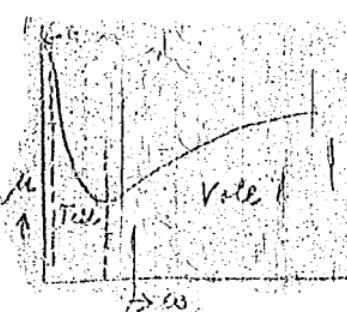
Die Kurven sind Öl e mit hoher V. I. gut, welche mit niedrige V. I. schlecht zu bewerten und der V.I. gibt so ein ausreichendes Maß der Viskosität.

Walter fand, daß die Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit sich auf gerade Linie darstellen läßt, wenn man den Doppellogarithmus der Zähligkeit gegen den Logarithmus der Temperatur aufträgt; die Stabilität dieser Geraden, gewonnen durch den η -des Minima, ist der Abhängigkeit, nennt er den Richtungsbewert n . Gute Öle sind durch kleines n , schlechte durch größeres charakterisiert.

Ubboelohdo zeigte, daß Öle gleicher Herkunft, jedoch verschiedener Zähligkeit, im Walter-Diagramm gerade Linien ergeben, welche bei Extrapolation zu niedrigen Temperaturen in einem Punkt zusammenlaufen, der von ihm Viskositätspol genannt wurde. Sein Abstand von der Z-Achse heißt Polhöhe und gleich zusammensetzen mit n der Zähligkeit der Ölqualität.

Diese drei Größen (V.I., n , W) geben jedoch keine Auskunft über das Verhältnis der kinetischen Zähligkeiten bei verschiedenen Temperaturen, was wurde gezeigt, daß bei neuwachsener Öl, gleicher Herkunft ein Viskositätspol existiert.

An Schmierstellen entsteht stets ein gewisser Energieverlust durch Reibung und Abrieb, der ihm entsprechende Beiträge an Arbeit ist gegeben durch $A = P \cdot v \cdot \mu$, wo P die Belastung, v die Geschwindigkeit und μ einen Proportionalitätsfaktor, genannt Reibungskoeffizient, bedeuten. Tritt ein in einem Diagramm gegen die Drehzahl einheitlichkeit auf (genauer gegen $1/P$), doch wird in der Praxis bei der Berechnung die Temperatur, also auch die Viskosität und die Last P konstant gehalten, so erhält man die sogenannte Staudach-Kurve:



Der rechte Teil der Kurve im Bereich hoher Drehzahlen wird das Gebiet der Vollschmierung genannt, in dem durch die hydrodynamische Theorie erfassbar, und nur von der Zähligkeit abhängig ist. Links von hinten tritt neben der reinen Flüssigkeitsbeschichtung noch direkte Reibung bzw. Kraftwirkung monomolekularer Schichten auf, man nennt dieses Gebiet die Teil- oder Misch-Schmierung. Bei sehr kleinen Drehzahlen (hoher Zähligkeit) endlich wird die Flüssigkeitsbeschichtung ganz ausgeschaltet, wir sind im Bereich der Grenzerreibung.

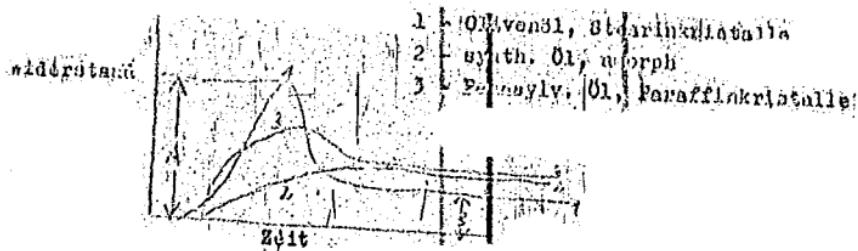
Messungen sind reproduzierbar nur hier möglich. Es wurde gezeigt, daß bei sehr kleinen unabhängig von P und v wird, d.h. die Verluste ungeachtet. In unmittelbarer Nähe von $1/P = 0$ findet man einen kleinen Anstieg oder Abfall von μ , z.B. Öl (und fette Öle) zeigen hierbei eine steile, scharfe (und überalligc) eine fallende Charakteristik.

dient zur Kennzeichnung der "Schmieefähigkeit" (oligome, onekuotie), man erkennt leicht durch Beobachtung, welches Öl besser Schmierungsfähigkeit, das bei steigender Belastung später den Übergang von Voll zu Teil- und von Teil- zu Grenzschmierung zeigt als das andere.

Zum Kälteverhalten der Schmieröle.

Nach Pensig (St. Pr. Op.) kann untercheiden zwischen kristallinen und amorphen starrenden Ölen; jene haben oft, diese nur scheinbare Stockpunkte d.h., daß bei jenen der Stockpunkt durch Zusatz von Kristallisationsverhindern wie Paraffin erheblich gesenkt werden kann, bei diesen aber nicht.

In erstarrten Ölen bildet sich eine mehr oder weniger ausgesprockene Struktur aus, am wenigsten bei amorphen starrenden (synthetischen) Ölen. Daraus resultiert ein besonders hoher anfanglicher Starzwiderstand, der als Leibschwierstand bezeichnet wird. Maßgebend ist also nicht die Zähligkeit des Ols, sondern die anfangliche starke Kraft A , wie die Abbildung zeigt.



Ferner ist der Startwiderrstand abhängig von der Dauer der Kälteeinwirkung auf das Öl; besonders in Pflanzenölen vollzieht sich die Struktur-Ausbildung langsam.

