

Über den Viscositätsverlust der Schmieröle bei der Verdünnung.

Von Dr. J. TAUSZ und Dr. A. RABL, Karlsruhe.

Erdölforschungslaboratorium des Instituts für chemische Technik der Technischen Hochschule Karlsruhe in Baden.

(Eingeg. 16. Juni 1931.)

Vor kurzem wurde bei der Untersuchung von Gemischen von Schmierölen mit Lösungsmitteln, insbesondere Toluol, die Beziehung

$$\eta^x_{\text{unverdünnt}} = \eta_{\text{verdünnt}} \quad (1)$$

aufgestellt¹⁾, in welcher $\eta_{\text{unverdünnt}}$ die absolute Viscosität des unverdünnten, $\eta_{\text{verdünnt}}$ jene des verdünnten Öles bedeuten und x einen Wert darstellt, der für das betreffende Öl bei der gewählten Konzentration charakteristisch ist.

Über die Zähigkeit von Flüssigkeitsgemischen existiert bereits eine ungewöhnlich große Zahl von Arbeiten²⁾. Es wurde daher der Versuch gemacht, mit der neu gefundenen Beziehung Anschluß an schon bestehende Arbeiten zu gewinnen und sie mit allgemeineren Gesetzmäßigkeiten in Einklang zu bringen.

S. Arrhenius³⁾ stellt eine Formel auf:

$$\eta = Ax \cdot By \quad (2)$$

η = innere Reibung der Lösung.

x = Volumprozente des Lösungsmittels.

y = Volumprozente des gelösten Stoffes.

A und B = Konstanten.

Lees⁴⁾ gibt neben anderen Ausdrücken für die Viscosität binärer Gemische auch einen an, der mit jenem von Arrhenius identisch ist und folgendermaßen lautet: $\log \eta = v_1 \cdot \log \eta_1 + v_2 \cdot \log \eta_2 \quad (3)$

wobei η die Zähigkeit des Gemisches bedeutet, worin pro Kubikzentimeter $v_1 \text{ cm}^3$ einer Flüssigkeit mit der inneren Reibung η_1 und $v_2 \text{ cm}^3$ mit der inneren Reibung η_2 enthalten sind.

Auch Kendall⁵⁾ bringt außer seiner Kubikwurzelform eine analoge Formel:

$$\eta = \eta_1^{n_1} \cdot \eta_2^{n_2} \quad (4)$$

Dabei stellen n_1 und n_2 die Molekularkonzentrationen dar.

In einer weiteren Arbeit haben wir die Regel von Tausz und Staab bestätigt und auch schon darauf hingewiesen, daß die Methode sich in manchen Fällen als Hilfsmittel bei der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und der Konstitution geeignet erweist⁶⁾. Dies wird natürlich nur der Fall sein, wenn die Viscosität des Verdünnungsmittels im Vergleich zu jener des gelösten Stoffes verhältnismäßig klein ist. Dies sei an einem Beispiel erläutert. Während Stoffe, deren Viscosität im Vergleich zur Viscosität des Verdünnungsmittels nicht allzu niedrig ist, die erwarteten x -Werte geben, gelangt man bei Berechnung der x -Werte von Mischungen des Äthylalkohols oder der Essigsäure mit Benzol aus den Angaben von Muchin⁷⁾, die auf Gewichtsprozent und Centipoisen umgerechnet bzw. interpoliert sind, zu niedrigen Werten, die aus Tabelle 1 ersichtlich sind.

1) J. Tausz u. A. Staab, Petroleum 26, 1117 [1930]. Von den Kohlen und den Mineralölen III, 77 [1930].

2) Nach E. Hatschek, Die Viscosität der Flüssigkeiten 1929, S. 129, enthält der Ergänzungsband der Landolt-Börnsteinschen Tabellen ungefähr 1100 Literaturnachweise.

3) S. Arrhenius, Ztschr. physikal. Chem. 1, 285 [1887].

4) C. H. Lees, Philos. Magazine (6) 1, 123 [1906].

5) J. Kendall, Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst. 2, Nr. 25.

6) J. Tausz u. A. Rabl, Petroleum 27, 41 [1931].

7) G. Muchin, Ztschr. Elektrochem. 19, 819 [1913].

Tabelle 1.

Substanz	Visc. der unverd. Substanz in Centipoisen	Visc. eines Gemisches 90 Gew.-% Subst. 10 Gew.-% Benzol in Centipoisen	x-Wert ber. nach Formel 1	Visc. eines Gemisches 90 Gew.-% Subst. 10 Gew.-% Toluol in Centipoisen	x-Wert nach Formel 1
Alkohol .	1,295	1,167	0,597	—	—
Essigsäure . .	1,266	1,06	0,247	—	—
Mobilöl B	1010	144	0,718	139	0,714
Ricinusöl	975	266	0,811	258	0,805

Zu Vergleichszwecken enthält die Tabelle auch die Werte für ein viscoses Mineralöl und für Ricinusöl bei Verdünnung mit Benzol sowie bei Verdünnung mit Toluol. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß bei Äthylalkohol und Essigsäure die Zähigkeit des Benzols (0,65) schon eine bedeutende Rolle spielen muß. Bei Vergleich der x-Werte der Öle in Benzol- und Toluolverdünnung kann man sehen, daß sich dabei nur die dritte Dezimale etwas verschiebt.

Wenn nun die Formel von Arrhenius-Lees auf Fälle angewendet wird, bei denen erstens die Viscosität des einen Stoffes groß ist im Verhältnis zu der Viscosität des zweiten Stoffes, und zweitens die Viscosität des zweiten Stoffes nicht allzu verschieden von 1 ist, daher auch der Logarithmus der Viscosität des zweiten Stoffes nicht allzu verschieden von 0 ist, so geht die Formel

$$\eta = \eta_1^{v_1} \cdot \eta_2^{v_2}$$

über in

$$\eta = \eta_1^{v_1} \quad (5)$$

und wird identisch mit

$$\eta^x_{\text{unverd.}} = \eta_{\text{verd.}}$$

Kann man aus irgendeinem Grunde den zweiten Stoff nicht vernachlässigen, ist jedoch in der Lage, ihn bei verschiedenen Gemischen beizubehalten und auch seine Konzentration nicht ändern zu müssen, so wird $\eta_2^{v_2}$ bzw. $v_2 \cdot \log \eta_2$ (und übrigens auch v_1) konstant. Die Formel lautet dann:

$$\frac{\eta}{\eta_1^{v_1}} = K \quad (6)$$

Aus praktischen Gründen ist es am zweckmäßigsten, für die Verdünnung Toluol zu wählen. Es ist aber möglich, daß in manchen Fällen Cyclohexan vorzuziehen ist. Denn dessen Viscosität liegt sehr nahe bei 1 (0,9705), so daß $\eta_2^{v_2}$ fast genau gleich 1 und $v_2 \cdot \log \eta_2$ gleich 0 wird, so daß die Formel von Tausz und Staab direkt erfüllt ist.

Vergleicht man die angewendeten Volumkonzentrationen mit den gefundenen x-Werten, so findet man interessante Unterschiede, die manches über die Öle auszusagen vermögen. Hier sei diese Betrachtung nur an einigen Ölen durchgeführt.

Tabelle 2.

Öle	In d. Volumeinheit enthalt. Menge an		Visc. des unverd. Öles i. Centipoisen	Visc. des Gemisches i. Centipoisen
	Öl	Toluol		
Ricinusöl	0,8903	0,1097	975	258
Mobilöl B	0,8955	0,1045	1010	139
Voltol-Spindelöl	0,8963	0,1037	17,3	8,34
Russ. Paraffinum Liquidum	0,8982	0,1018	188	45,54
Edeleanu-extrakt	0,8829	0,1171	2839	116,8

Die Tabellen 2 und 4 geben eine Übersicht über die Viscositäten einiger Öle und Ölgemische bei 20°, sowie über die Mengen an Öl und Toluol im Gemisch. In den Tabellen 3 und 5 sind die angewandten Ölvolumenta verglichen mit den Werten, welche sich aus Formel 3 für v_1 und aus Formel 1 für x errechnen lassen.

Tabelle 3.

Öle	In d. Volumeneinheit enthalt. Menge an Öl	v_1 berechn. nach Formel 3	x berechn. nach Formel 1
Ricinusöl	0,8903	0,8153	0,805
Mobilöl B	0,8955	0,7213	0,714
Voltol-Spindelöl	0,8963	0,7633	0,743
Russ. Paraffinum			
Liquidum	0,8982	0,7394	0,731
Edeleanuextrakt	0,8829	0,6065	0,599

Wie man sieht, ist v_1 , das nach Formel 3 berechnet wurde, bei Ölen der verschiedensten chemischen Zusammensetzung, Herkunft, Vorbehandlung und Viscosität nur um weniges verschieden von den nach Formel 1 berechneten x -Werten.

Tabelle 4.

Öle	In d. Volumeneinheit enthalt. Menge an Öl		Visc. des unverd. Öles in Centipoisen	Visc. des Gemisches in Centipoisen
	Öl	Toluol		
Ricinusöl	0,7830	0,2170	975	94,3
Mobilöl B	0,7921	0,2079	1010	36,6
Voltol-Spindelöl	0,7931	0,2069	17,3	4,10
Russ. Paraffinum				
Liquidum	0,7949	0,2051	188	18,94
Edeleanuextrakt	0,7708	0,2292	2839	21,97

Tabelle 5.

Öle	In der Volumeneinheit enthaltene Menge an Öl	v_1 berechnet nach Formel 3	x berechnet nach Formel 1
Ricinusöl	0,7830	0,6772	0,659
Mobilöl B	0,7921	0,5364	0,520
Voltol-Spindelöl	0,7931	0,5335	0,499
Russ. Paraffinum			
Liquidum	0,7949	0,5825	0,564
Edeleanuextrakt	0,7708	0,4039	0,389

Aus diesen Tabellen geht hervor, daß v_1 auch in diesen Fällen den Werten von x nahekommt. Die Unterschiede sind natürlich etwas größer, denn die Differenzen müssen mit kleinerer Ölviscosität und Konzentration wachsen, da dann der Einfluß der Viscosität des Toluols steigt. Wir könnten aus unserem umfangreichen Versuchsmaterial noch zahlreiche weitere Beispiele solcher Messungen und Berechnungen anführen. Da sie aber nicht grundsätzlich Neues bieten, so soll dies unterbleiben.

Schon oben wurde auf die Abweichungen zwischen x bzw. v_1 , berechnet nach Formel 3, einerseits und dem angewandten Ölvolume andererseits hingewiesen. Da die Unterschiede zwischen x und v_1 nicht groß sind, man aber x einfacher berechnen kann als v_1 , seien der folgenden Betrachtung stets die Werte x zugrunde gelegt. Wie in Kürze wiederholt sei, ist x innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der Viscosität des Öles, aber abhängig von der chemischen Zusammensetzung und der Konstitution. Bedenkt man, daß sich die x -Werte ausschließlich aus unmittelbar gemessenen Daten berechnen

lassen und trotzdem wesentlich kleiner gefunden werden als die zur Mischung verwendeten Mengen an Öl, so könnte man annehmen, daß die x -Werte das Volumen angeben, welches das Öl nach der Verdünnung im Gemisch einnimmt, vorausgesetzt, daß die Volumänderung durchweg auf Kosten des Öles und nicht auf Kosten des Verdünnungsmittels vor sich geht. Diese Voraussetzung dürfte wohl, außer bei den fetten Ölen, wo partielle Überlagerung mit einer Absorption besonders stark in Erscheinung tritt, auch zutreffen. Man könnte vermuten, daß x uns demnach sagt, wieviel Schmiermittel tatsächlich noch in der Mischung wirksam ist. Damit wäre erstens der ungeheure Viscositätsabfall vieler Öle bei geringem Gehalt an Lösungsmittel erklärt, zweitens aber dargetan, daß in einer solchen Mischung die Viscositätsträger nicht mehr unverändert enthalten sind, daß also für das Verhalten eines Öles in der Maschine keinesfalls die Viscosität des unverdünnten Öles allein ausschlaggebend sein kann. Bei derartigen Gemischen wäre eben nicht mehr die ursprüngliche Menge Schmieröl wirksam. Je mehr an Schmieröl in dem Gemisch noch wirksam wäre, um so höher müßte auch der Schmierwert eingeschätzt werden.

Hat man beispielsweise ein Gemisch mit einem Ölgehalt von 0,9 (d. h. 90%) hergestellt und findet experimentell einen x -Wert von 0,7, so hieße dies, daß diese Mischung nicht mehr zu $\frac{9}{10}$, sondern bloß noch zu $\frac{7}{10}$ als Schmieröl wirke, oder daß von dem verwendeten Öl nur noch $\frac{7}{10}$, das sind rund 78%, zur Verfügung stünden.

In den Tabellen 6 und 7 sind die Ergebnisse dieser Überlegung für die Hauptklassen von Schmierölen bei Verdünnung mit 10 und mit 20 Gew.-% Toluol zusammengestellt. Als angewandtes Volumen wurde bei 10er

Tabelle 6.

Klasse der Öle	x	$\frac{100x}{v}$
Fette Öle	0,82	92,1
Voltolöle	0,74	83,1
Öle auf Naphthenbasis . .	0,73	82,0
Öle auf Paraffinbasis*) . .	0,70	78,6
Öle auf aromatischer Basis	0,60	67,4

Verdünnung: 10 Gew.-% Toluol.

Temperatur: 20°.

x = dem wirksamen Gehalt an Schmiermittel.

$100x$ = dem Prozentgehalt an Schmiermittel im Gemisch.

v = 0,89 = dem angewandten Ölvolume.

$\frac{100x}{v}$ = dem Prozentgehalt an nach Verdünnung von dem angewandten Schmieröl tatsächlich noch wirksamen Schmieröl.

Tabelle 7.

Klasse der Öle	x	$\frac{100x}{v}$
Fette Öle	0,66	83,5
Voltolöle	0,55	69,6
Öle auf Naphthenbasis . .	0,53	67,1
Öle auf Paraffinbasis*) . .	0,50	63,3
Öle auf aromatischer Basis	0,35	44,3

Verdünnung: 20 Gew.-% Toluol.

Temperatur: 20°.

v = 0,79 = dem angewandten Ölvolume.

x , $100x$ und $\frac{100x}{v}$ haben natürlich dieselbe Bedeutung wie in Tabelle 6.

*) Der Ausdruck „Öle auf Paraffinbasis“ hat sich für die Bezeichnung eines bestimmten Öltyps in der Erdölforschung und Erdöletechnik allgemein eingeführt und ist nicht streng im Sinne einer normalen Kohlenstoffkette zu verstehen.

Verdünnung durchwegs 0,89, bei 20er Verdünnung 0,79 angenommen, d. h. also die Verschiedenheit der spezifischen Gewichte der verschiedenen Öle wurde außer acht gelassen. Dies kann hier, wo es ja doch nur darauf ankommt, einen Überblick über die Vorgänge zu geben, ohne weiteres geschehen, um so mehr, da ja auch die x-Werte nur als Durchschnittswerte anzusehen sind, die beim einzelnen Öl etwas nach oben oder unten variieren können. Wendet man diese Betrachtungsweise auf ein bestimmtes Öl an, so muß man naturgemäß die tatsächlich gemessenen Volumina und die beobachteten x-Werte oder genauer noch die Werte für v_1 heranziehen.

Man könnte also zu dem überraschenden Ergebnis kommen, daß die Schmiersubstanz, während sie bei fetten Ölen weitgehend erhalten bleibt, bei den gebräuchlichsten Schmierölen nach Verdünnung mit 10 Gew.-% Toluol nur mehr zu 79—82%, nach Verdünnung mit 20% Toluol nur noch zu 63—67%, bei Ölen, welche vorwiegend aromatische Bestandteile enthalten (Steinkohlenteerölen), gar bloß zu 67 bzw. 44% wirksam ist.

Ein derartiger Verlust an Viscositätsträgern könnte im Sinne einer durch die Verdünnung bewirkten Verkleinerung von Molekülkonglomeraten, also dahin gedeutet werden, daß die Schmieröle assoziiert sind. Weiter muß beim Vermischen eine Volumänderung eintreten. Tatsächlich wird eine solche beobachtet⁸⁾. Es müßten noch Korrekturen angebracht werden, da auch Absorption von Lösungsmitteln stattfindet und außerdem, wie schon bemerkt, für genaue Berechnungen x durch v_1 zu ersetzen wäre. Auf die Art der Assoziation einzugehen, soll hier, so verlockend es auch wäre, vermieden werden.

Erwähnt sei noch, daß von Herschel⁹⁾ als Mischungsregel ein Ausdruck angegeben wurde, der mit der oben besprochenen Formel von Lees identisch ist. Nach dem im vorstehenden Gesagten kann ihm Geltung nur innerhalb gewisser Grenzen zukommen, nämlich dann, wenn der Unterschied in der Zähigkeit nicht so groß ist, daß die Viscosität einer Komponente gegenüber jener der anderen vernachlässigt werden kann, und wenn weiter keine Unterschiede der Komponenten in chemischer Hinsicht vorhanden sind.

Es besteht die Möglichkeit, die Verdünnungsviscositäten auch zur Charakterisierung der Verdünnungsmittel heranzuziehen und so Zahlen zu erhalten, die zur Beurteilung von flüssigen Kraftstoffen dienlich sind. Wir haben Versuche in dieser Richtung begonnen, die noch nicht abgeschlossen sind.

Jedenfalls wird durch die Verdünnung eine Abschwächung der zwischen den Öl molekülen wirksamen Attraktionskräfte und dadurch Steigerung der Schwingungen der Einzelmoleküle hervorgerufen. Im unverdünnten Öl erschwert die Viscosität des Öles, die weitgehend von der Stärke der Attraktionskräfte abhängt, diese Schwingungen. Bei wenig viscosen Ölen mit verhältnismäßig kleinen Molekülen muß durch die Verdünnung schon ziemlich weitgehende Annäherung an den Gaszustand, d. h. recht lebhafte Schwingung erreicht werden. Dagegen wird bei Ölen von stärkerer Zähigkeit und größeren Molekülen selbst bei beträchtlicher Verdünnung die Bewegung der Moleküle zwar wesentlich erleichtert, aber von der vollkommen freien Schwingung weit entfernt sein. Es liegt auf der Hand, daß ein Übergang zu freierer Schwingung einer Energieaufnahme von außen gleichkommt. Daher muß die Beobachtung der

durch die Verdünnung hervorgerufenen Wärmetönung Aufschluß über die Richtigkeit dieser Gedankengänge geben. Es muß allerdings bemerkt werden, daß die Wärmetönung komplexer Natur und eine Resultante mehrerer teils in der Richtung, teils in der Größe verschiedener Komponenten sein muß. Im Sinne einer positiven Wärmetönung wird sich die Absorption der Lösungsmittelmoleküle auswirken, im entgegengesetzten Sinne der Zerfall von Molekülkomplexen und die größere Lebhaftigkeit der Schwingungen. Es ist aber zu erwarten, daß bei Mineralölen die letzterwähnte Ursache für Größe und Sinn der Wärmetönung ausschlaggebend sein wird. Wir haben an einigen Ölen orientierende Versuche hierüber durchgeführt und unsere Vermutungen in der Tat bestätigt gefunden. Da diese Versuche, wie wir ausdrücklich betonen, nur orientierenden Charakter haben, sehen wir von einer ausführlichen Veröffentlichung vorläufig ab. Indessen scheint der Zusammenhang mit dem Gegenstand dieser Arbeit doch so innig, daß wir diese Versuche nicht unerwähnt lassen können.

Zusammenfassung.

Es wurde eine von J. Tausz und A. Staab aufgestellte Beziehung zwischen der Viscosität unverdünnter und verdünnter Schmieröle

$$\eta_{\text{unverdünnt}}^x = \eta_{\text{verdünnt}}$$

mit der Gleichung von Lees

$$\log \eta = v_1 \cdot \log \eta_1 + v_2 \cdot \log \eta_2$$

verglichen und als identisch mit dieser erkannt.

Die in der Volumeinheit enthaltene Menge an Öl wurde mit den Werten, welche sich aus der Formel von Lees für v_1 und aus der Formel von Tausz und Staab für x berechnen lassen, in Vergleich gesetzt. Es wurde ermittelt, daß v_1 und x nur wenig voneinander abweichen, und daß sie wesentlich niedrigere Zahlenwerte haben als die in der Volumeinheit enthaltene Menge an Öl. Dies zeigt auch die folgende Tabelle.

Öle	In d. Volumeinheit enthalt. Menge an Öl	v_1 berechn. nach Formel 3	x berechn. nach Formel 1
Ricinusöl	0,8903	0,8153	0,805
Ricinusöl	0,7830	0,6772	0,659
Mobilöl B	0,8955	0,7213	0,714
Mobilöl B	0,7921	0,5364	0,520
Voltol-Spindelöl . . .	0,8963	0,7633	0,743
Voltol-Spindelöl . . .	0,7931	0,5335	0,499
Russ. Paraffinum Liquidum	0,8982	0,7394	0,731
Russ. Paraffinum Liquidum	0,7949	0,5825	0,564
Edeleanuextrakt	0,8829	0,6065	0,599
Edeleanuextrakt	0,7708	0,4039	0,389

Die Unterschiede zwischen diesen Werten wurden der Ausgangspunkt von Überlegungen, welche die Annahme, daß in den Schmierölen Molekülassoziate vorhanden sind, stützen. Nach diesen Erwägungen ist der Viscositätsverlust, den Öle bei Verdünnung erleiden, zum Teil darauf zurückzuführen, daß diese Molekülassoziate zerfallen und Volumänderungen eintreten. Hieraus wurde auf einen Rückgang der wirksamen Menge der Viscositätsträger geschlossen und versucht, zu berechnen, wieviel von den Viscositätsträgern nach der Verdünnung tatsächlich noch als solche wirksam sind. So wurden Zahlen erhalten, welche für die einzelnen Schmierölytypen ebenso charakteristisch zu sein scheinen wie die Werte, die sich aus der Formel 1 für x berechnen lassen.

⁸⁾ J. Tausz u. A. Staab, Petroleum 26, 1117 [1930].

⁹⁾ W. H. Herschel, Chem. metallurg. Engin. 22, 1109.