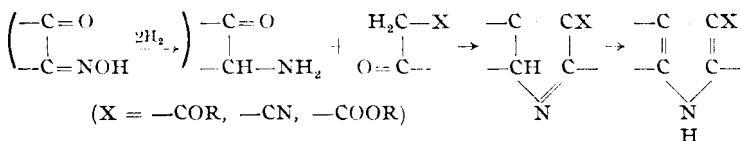


Au sich wäre das Entstehen von Piperazin eher zu erwarten gewesen. Die Oximinogruppe reagiert nämlich wesentlich schneller mit Wasserstoff als die Ketogruppe, so daß als Zwischenprodukt ein α -Aminoketon zu erwarten ist, von dem 2 Moleküle entsprechend der Amidierung von Carbonylverbindungen nach *Mignonac* zu einem Piperazinring zusammentreten müssen.

Adkins u. Winans haben die bekannte Pyrrolsynthese von L. Knorr, der z. B. 2,4-Dimethyl-pyrrol-3,5-dicarbonsäure-ester durch Reduktion eines molekularen Gemisches von Nitrosoacetessigester und Acetessigester mit Zinkstaub und Eisessig erhielt, katalytisch mit *Raney-Nickel* durchgeführt¹¹⁴⁾. Die Bildung des Pyrrolringes erfolgt dabei nach folgendem Schema:

¹¹⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **55**, 4167 [1933].



Die Hydrierung wird bei 70—90° durchgeführt. Bei Verwendung der folgenden Komponenten

I Acetylaceton III Nitrosoacetessigester
II Acetessigester IV Nitrosoacetylaceton

erhält man aus:

I u. III 63% 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxy-pyrrol
II u. III 67% 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrrol
II u. IV 74% 2,4-Dimethyl-5-acetyl-3-carbäthoxy-pyrrol
I u. IV 55% 2,4-Diacetyl-3,5-dimethyl-pyrrol

Eingeg. 16. September 1940. [A. 98.]

Über Assoziationsvorgänge im Schmieröl

Von Doz. Dr.-Ing. habil. R. LINKE

Institut für chem. Technologie der T. H. München

Trotz mannigfaltiger Versuche, die Konstitution des Schmieröls mit Hilfe chemischer Methoden, durch Sulfurieren, Nitrieren, Oxydieren usw. aufzuklären oder durch Anwendung der physikalischen Methodik einen Einblick in den Mechanismus der Schmierung zu erhalten, ist es bis jetzt nicht gelungen, einen chemisch reinen Körper aus dem Schmieröl zu isolieren oder eine Theorie zu entwickeln, die das Verhalten des Schmieröls von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus erklären kann. Wohl gibt es empirische Regeln, die ein Schmieröl erfüllen muß, doch gehorchen ihnen auch Stoffe, die keine Schmierfähigkeit besitzen. Es soll im folgenden eine Theorie entwickelt werden, die gestattet, das Verhalten eines Schmieröls von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu erklären.

Theoretischer Teil.

Die größte Schwierigkeit bei der Anwendung physikalischer Methoden auf das Schmierölproblem bildet die prinzipielle Unmöglichkeit, das wahre mittlere Molekulargewicht eines Schmieröls zu bestimmen, da sich die gefundenen Molgewichte mit der Konzentration ändern. Hierdurch fallen Methoden, die sich auf den Vergleich molarer Eigenschaften, wie Molrefraktion usw., stützen, weg, wodurch eine wesentliche Einschränkung der anwendbaren Methodik entsteht.

Die hervorstechendste Eigenschaft der Schmieröle ist ihre Viscosität und ihr Viscositätstemperaturverhalten (VTV), die beide stark von der Beschaffenheit des Schmieröls abhängen und daher zu ihrer besonderen Charakterisierung dienen. Das VTV wird durch die bekannte *Walther*-Gleichung

$$\log \log (v + 0,8) = m \log T + V_p$$

beschrieben, in der v die Viscosität in Centistokes (Dimension $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), m die Neigung der bei der Auftragung $\log \log (v + 0,8)$ gegen $\log T$ entstehenden Geraden und V_p die Viscositätspolhöhe nach *Ubbelohde* bedeuten. Diese Gleichung hat den unbestreitbaren Vorteil, das VTV der Schmieröle gut zu beschreiben und es durch die Angabe nur zweier Konstanten wiederzugeben. Dagegen fehlt ihr infolge ihres rein empirischen Charakters ein physikalischer Inhalt, so daß sie das VTV der Schmieröle nicht erklärt. Wie aus den Untersuchungen an Monoalkyl-benzolen¹⁾ -cyclopentanen und -pentenen²⁾ und -cyclohexanen³⁾ hervorgeht, gehorchen auch diese Substanzen der *Walther*-Gleichung, ohne aber ein Schmiervermögen zu zeigen, so daß eine Diskussion vom Standpunkt der *Walther*-Gleichung keine Aussicht gewährt.

Für das VTV von Flüssigkeiten, die nach der Größe ihrer *Trouton*-Konstante und der *Eötösschen* Regel als normal anzusehen sind, gilt die *Andrade-Sheppard*-Gleichung⁴⁾

$$\log v = B/4,57 T + A$$

Hierin bedeutet B eine Aktivierungswärme pro Mol, die den Molekülen zuzuführen ist, um einen Platzwechsel zu ver-

¹⁾ A. W. Schmidt, G. Hoppe u. V. Schoeller, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1893 [1939].

²⁾ A. W. Schmidt u. A. Gemäßner, ebenda **73**, 359 [1940].

³⁾ A. W. Schmidt u. A. Großer, ebenda S. 939.

⁴⁾ J. de Guzman, Ann. Soc. Espan. Fisica Quim. **11**, 353 [1913]; C. Drucker, Z. physik. Chem. Abt. A **92**, 287 [1918]; E. N. da Andrade, Nature [London] **125**, 309 [1930]; S. E. Sheppard, ebenda S. 489.

anlassen. A ist der Logarithmus der Viscosität bei unendlich hoher Temperatur. Diese Gleichung gilt auch für die oben genannten Kohlenwasserstoffe⁵⁾ und für binäre Mischungen solcher Substanzen, die der *Andrade-Sheppard*-Gleichung genügen⁶⁾. Die Grundvorstellung der Theorie ist, daß einem Molekül der Flüssigkeit, um seinen Platz zur Impulsübertragung bei der inneren Reibung verlassen zu können, eine Aktivierungsenergie zugeführt werden muß. Es liegt ihr also der gleiche Gedankengang wie der Theorie der Diffusion in festen Körpern zugrunde, nur daß die Aktivierungsenergie in der Flüssigkeit infolge der schwächeren intermolekularen Bindungsenergien bedeutend kleiner ist. Die Voraussetzung der Theorie ist, daß das intermolekulare Feld temperaturunabhängig ist, sonst müßten sich die Konstanten A und B ändern. Die Voraussetzung der Theorie ist erfüllt, falls die Flüssigkeiten als normal anzusehen sind. Nun gehorchen aber auch solche Substanzen der *Andrade-Sheppard*-Gleichung, die weder der *Troutonschen* noch der *Eötösschen* Regel genügen, wie Hg und Essigsäure, so daß auch bei ihnen das intermolekulare Feld temperaturunabhängig sein muß. Da Quecksilber, wie aus Röntgenstrahluntersuchungen hervorgeht, eine praktisch monomolekulare Flüssigkeit ist und Essigsäure aus Doppelmolekülen besteht, die auch beim Siedepunkt, wie die Größe der *Trouton*-Konstante (14,9) zeigt, größtenteils erhalten geblieben sind, ist auch kein Grund für eine Änderung des intermolekularen Feldes einzusehen.

Gehen wir dagegen zu Nitrobenzol, Phenol und Wasser über, die als Flüssigkeiten assoziiert sind, wie es z. B. Kempter u. Mecke⁷⁾ für das Phenol bewiesen haben, bei dem die mannigfachsten Gleichgewichte zwischen Mehrfachmolekülen bestehen, und versuchen wir, ihr VTV nach der *Andrade-Sheppard*-Gleichung darzustellen, so gelingt dies nicht, wie Abb. 1 für Nitrobenzol und Phenol zeigt. (Es ist hier die Viscosität in Poise aufgetragen.) Dies ist auch nicht anders zu erwarten, da hier mit der Temperaturerhöhung eine Dissoziation der Mehrfachmoleküle eintritt, wodurch eine Änderung des intermolekularen Feldes hervorgerufen wird. Aus den Kurven der Abb. 1 geht hervor, daß bei höheren Temperaturen die Kurven in Gerade übergehen. Hieraus folgt, daß in diesem Temperaturgebiet die Assoziation so weit zurückgedrängt ist, daß das intermolekulare Feld praktisch konstant wird. Die aus dem geraden Ast berechneten Konstanten für Nitrobenzol passen sich gut in den Verlauf in der Reihe Benzol, Toluol, Chlorbenzol ein, wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1.

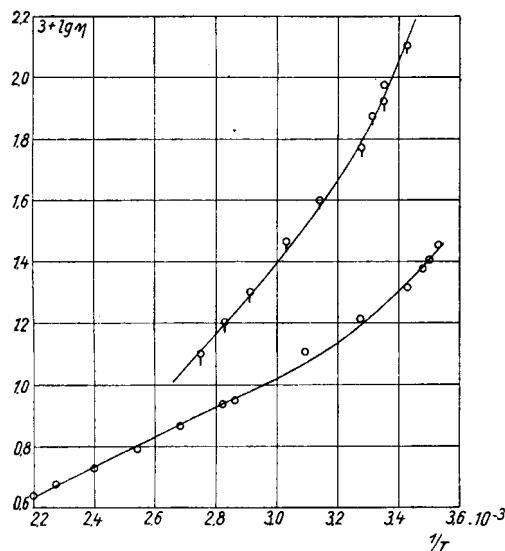
Substanz	B	A + 5
Benzol	2400	0,995
Toluol	2000	1,295
Chlorbenzol	2030	1,385
Nitrobenzol (Phenol)	2230 5500	1,560 0,800—1

⁵⁾ R. Linke, Z. physik. Chem., Abt. A **187**, 227 [1940].

⁶⁾ R. Linke, ebenda **188**, 17 [1940].

⁷⁾ Ebenda, Abt. B. **48**, 229 [1940].

Die der Vollständigkeit wegen für Phenol aus den Werten bei höheren Temperaturen berechneten A- und B-Konstanten fügen sich in die Reihe nicht ein, da die Meßtemperaturen noch zu niedrig sind, wie aus dem Beispiel des Nitrobenzols hervorgeht.

Abb. 1. Viscositäten von Nitrobenzol \circ und Phenol \bullet .

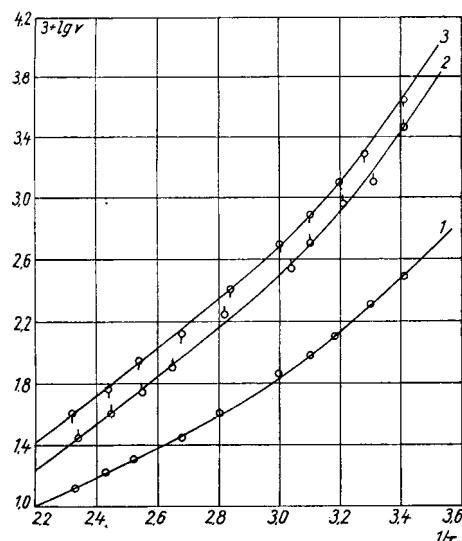
Aus den an Nitrobenzol und Phenol erhaltenen Ergebnissen geht hervor, daß durch die Darstellung des VTV von Flüssigkeiten nach der *Andrade-Sheppard*-Gleichung eine Aussage gewonnen wird, ob die betreffenden Substanzen assoziiert sind und bei Temperatursteigerung dissoziieren, ohne auf Methoden angewiesen zu sein, die die Kenntnis des Molgewichts voraussetzen. Im folgenden soll nun das VTV von Schmierölen untersucht werden.

Experimenteller Teil.

Die Viscositäten der Schmieröle wurden von 20—160° in einem Ölthermostaten gemessen, der die Temperatur auf $\pm 0,2^\circ$ konstant hielt. Die Temperatur wurde mit einem von der PTR geeichten Thermometer auf $0,1^\circ$ genau bestimmt und für die Messung der Viscositäten die jeweils geeignete *Ubbelohde-Capillare* benutzt. Die charakteristischen Konstanten der Öle enthält Tabelle 2.

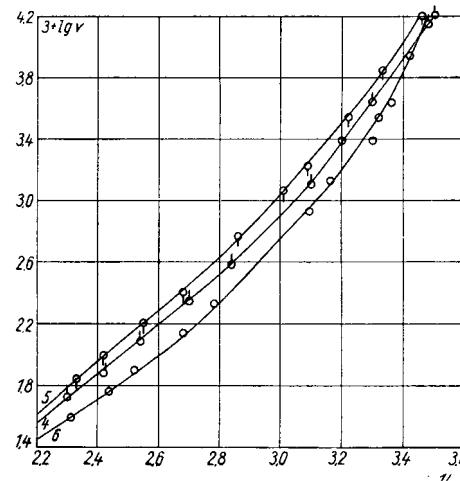
Tabelle 2.

Öl	Farbe	Fluoreszenz	η_{20}^{20}	N_D^{20}	Vp	m
1	schwach gelb	schwach blau	0,8642	1,4739	2,2	4,2
2	rotbraun	blaugrün	0,918	1,5155	2,21	3,73
3	tiefrot	blaugrün	0,900	1,4935	1,92	3,48
4	hellgelb	graugrün	0,881	1,4881	1,70	3,19
5	tiefrot	braungrün	0,884	1,4931	1,75	3,19
6	tiefrot	braungrün	0,929	1,5390	2,15	3,60

Abb. 2. Viscositäten der Öle 1 \circ , 2 \bullet und 3 \circ .

Die Abb. 2 und 3 enthalten die gefundenen Viscositäten der Öle. Die Maßeinheit der Ordinate $3 + \log \eta$ bedeutet den um 3 vermehrten Logarithmus der in Stokes ausgedrückten Viscosität.

Wie aus den Abbildungen hervorgeht, folgen die Schmieröle nicht der *Andrade-Sheppard*-Gleichung, sondern zeigen das gleiche Verhalten wie die assoziierten Verbindungen Nitro-

Abb. 3. Viscositäten der Öle 4 \circ , 5 \circ und 6 \circ .

benzol und Phenol. Charakteristisch ist die mit der Temperaturerhöhung eintretende Verflachung der Kurven, die von $1/T = 2,7 \cdot 10^{-3}$, $t = 100^\circ$ an in einen linearen Verlauf übergehen. Die aus diesen Geraden berechneten Konstanten zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Öl	A + 3	B	Öl	A + 3	B
1	0,94	4270	4	0,02	7300
2	0,13	6490	5	0,35	6940
3	0,10	6940	6	0,22	6670

Diskussion der Meßergebnisse.

Aus dem Nichtbefolgen der *Andrade-Sheppard*-Gleichung durch die Schmieröle und dem analogen Verlauf ihrer Viscositätskurven mit denen des Nitrobenzols und Phenols geht hervor, daß in den Schmierölen Verbindungen enthalten sind, die thermisch dissoziieren. Infolgedessen bestehen die Schmieröle entweder vollständig aus Verbindungen, die zur Assoziation neigen, oder sie enthalten solche Verbindungen in einem nicht assoziierten „Lösungsmittel“, oder aber die Substanzen neigen dazu, untereinander Molekülverbindungen einzugehen. Das Molekulargewicht dieser Stoffe im dissozierten Zustand läßt sich wie folgt abschätzen. Aus dem Verlauf der Viscosität in homologen Reihen⁸⁾ geht hervor, daß sich die Konstanten A und B innerhalb einer homologen Reihe in Abhängigkeit der Gesamtkohlenstoffzahl C darstellen lassen. Dabei ist die Konstante B verhältnismäßig wenig von der Konstitution abhängig, so daß sich im Mittel $C = (B - 300)/200$ ergibt. Wendet man diese Gleichung auf die B-Werte der Tabelle 3 an, so ergeben sich C-Zahlen zwischen 30 und 35 für die Öle 2—6, also Molgewichte zwischen 400 und 500. Diese entsprechen denen, die in verd. Lösung nach anderen Methoden gefunden wurden. Öl 1 mit der sehr viel geringeren Viscosität hat eine C-Zahl von 20. Dies stimmt mit dem Befund überein, daß die Absolutviscosität mit dem Molgewicht steigt, falls die Konstitution ähnlich ist.

Aus den Untersuchungen von *Mikeska*⁹⁾, *Landa* u. *Cech*¹⁰⁾ und anderen an Kohlenwasserstoffen, die mehrere Phenyl- oder Hexylreste tragen oder Doppelbindungen enthalten, geht hervor, daß auch diese reinen Kohlenwasserstoffe zur Assoziation neigen, da sie der *Andrade-Sheppard*-Gleichung nicht genügen. Die assoziierenden Substanzen in den Schmierölen können also Kohlenwasserstoffe sein, jedoch werden auch schwefelhaltige Verbindungen und Stoffe mit anderen Substituenten wie Stickstoff und Sauerstoff zur Assoziation neigen.

⁸⁾ R. Linke, Z. physik. Chem., Abt. A, **187**, 227 [1940].

⁹⁾ Ind. Engng. Chem. **28**, 970 [1936].

¹⁰⁾ Coll. Czech. Chem. Comm. **6**, 423 [1934].

Behandlung des Schmieröles vom Gesichtspunkt der Assoziation.

Das Ergebnis der Versuche, in den Schmierölen Substanzen erblicken zu müssen, die zur Assoziation neigen, führt nun zu folgender Deutung des Verhaltens der Schmieröle.

1. Das VTV der Schmieröle.

Das VTV der Schmieröle ist eine Folge der thermischen Dissoziation der Assoziate. Da bei niedrigen Temperaturen eine bedeutend größere, etwa das Doppelte betragende Aktivierungsenergie aufgebracht werden muß als bei höheren, ist der Viscositätsverlauf dementsprechend steiler bzw. flacher. Bei genügend hoher Temperatur sind die Assoziate thermisch so weit dissoziiert, daß die *Andrade-Sheppard*-Gleichung gilt. Die Lage dieser Temperatur wird durch die Stärke der Assoziation oder die Höhe der Konzentration der Assoziate im Schmieröl bestimmt.

2. Die Druckabhängigkeit der Viscosität der Schmieröle.

Aus den bekannten Versuchen von *Kiesskalt*¹¹⁾ geht hervor, daß die Schmieröle eine außerordentlich hohe Druckabhängigkeit der Viscosität aufweisen. Durch die Druckerhöhung wird das Gleichgewicht der assoziierenden Substanzen im Schmieröl nach der Seite der Assoziation verschoben, wodurch die Aktivierungsenergie steigt, da sich das intermolekulare Feld verändert hat. Ein Ansteigen der Aktivierungsenergie hat aber eine Zunahme der Viscosität zur Folge. Bei sehr hohen Drucken wird sich die Viscosität einem Endwert nähern müssen, da sich dann das Gleichgewicht nicht mehr stark mit dem Druck verschiebt. Man kann etwa sagen: Durch den hohen Druck wird das Schmieröl in seiner Zusammensetzung in einen Zustand gebracht, den es bei normalem Druck erst bei niedrigerer Temperatur erreichen würde.

3. Die Schmierfähigkeit eines Öles.

Die Schwierigkeit, die Schmierfähigkeit eines Öles zu bestimmen, hat dazu geführt, daß Ausdrücke wie oiliness und lubrication angewendet werden, die das Problem erklärend verschleiern. Das Primäre beim Schmiervorgang ist die Bildung einer festhaftenden Schicht des Schmiermittels auf der Oberfläche des Metalls. Die Anforderung an diese Schicht ist, daß sie weder bei scherendem noch bei direktem Druck abreißt oder zusammenbricht. Ferner muß sie eine Temperaturbeanspruchung beim Bewegen der reibenden Teile innerhalb gewisser Intervalle vertragen können, ohne sich zu zersetzen oder zu verdampfen.

Die Filmbildung ist eine Folge der Dissoziation der Assoziate, da sich die Dissoziationsprodukte mit ihren „Restvalenzen“ mit dem Metall verbinden, d. h. adsorbiert werden können und so den Film bilden. Der Film wird eine thermische Belastung bis zu der Temperatur aushalten, bei der die Desorption die Adsorption überwiegt, falls Zersetzung oder Verdampfung nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Wie aus dem geradlinigen Verlauf der Kurven $\log v$ gegen $1/T$ der Schmieröle bei hohen Temperaturen hervorgeht, ändert sich ihre Zusammensetzung in bezug auf die Dissoziationsprodukte nur noch wenig mit der Temperatur, so daß ihre Konzentration als praktisch konstant angenommen werden kann. Dann kann aber die Bedeckung der Oberfläche (c) mit Dissoziationsprodukten als $c = A \cdot e^{-U/RT}$ ausgedrückt werden, wobei U die Adsorptionswärme ist. Eine große Adsorptionswärme U würde eine Bedeckung selbst bei hohen Temperaturen gewährleisten. Es wäre also an ein Schmieröl die Forderung zu stellen, daß es 1. eine thermische Dissoziation erleidet und daß 2. eine möglichst große Adsorptionswärme zwischen dem Metall und den Dissoziationsprodukten besteht. Wie aus der Verwendung von Fettsäuren im Gemisch mit Öl hervorgeht, ist man in praxi von der Adsorptionswärme zu der viel größeren Reaktionswärme übergegangen, allerdings mit dem Nachteil der durch die Reaktion bewirkten Korrosion. Da die Adsorptionswärme bei Gasen proportional $1/TS$ (T abs. Siedetemperatur) ist, wird in Analogie hierzu bei höheren Temperaturbelastungen ein Schmieröl mit einem höheren Siedepunkt zweckmäßig sein.

An Stelle des Ausdrucks lubrication müßte die Filmbildungsfähigkeit gesetzt werden, die eine Substanz besitzen

muß, um als Schmiermittel gebraucht werden zu können. Andererseits ist die oiliness wohl mehr eine Folge der an das Schmiermittel gestellten Forderungen in bezug auf Temperaturbeständigkeit und geringen Dampfdruck, denn bei genügend tiefen Temperaturen kann auch Petroläther z. B. zur Schmierung von Maschinen zur Darstellung von flüssiger Luft verwendet werden, obwohl er bei Zimmertemperatur kein Schmiervermögen besitzt. Für die Richtigkeit der Überlegungen spricht auch, daß Wasser als ideales Schmiermittel für Gumimilager keine oiliness besitzt.

4. Das Zusammenbrechen des Ölfilms infolge hohen Druckes.

Durch hohen Druck wird das Gleichgewicht nach der Seite der Assoziation verschoben, so daß dadurch die Bedeckung der Metalloberfläche mit Dissoziationsprodukten verringert wird. Da aber gerade diese für den Schmiervorgang verantwortlich sind, wird bei fortschreitender Assoziation der Film zusammenbrechen. Daneben kann aber auch durch den hohen Druck eine Deformation der die Oberfläche bedeckenden Moleküle eintreten, so daß sie rein mechanisch zur Seite gedrängt werden, oder durch den hohen Druck wird der Dampfdruck der Moleküle so sehr gesteigert, daß sie verdampfen.

5. Das Stocken der Öle.

Das mit dem Ausdruck Stocken bezeichnete glasige Erstarren der Öle hat seinen Grund in einer Verzögerung der Einstellung des Gleichgewichts zwischen Assoziat und Dissoziationsprodukten, das hier genau so einfriert wie das des Glases. Ein messbares Verfolgen dieser Verzögerungen der Gleichgewichtseinstellung wird infolge der unvermeidlichen Paraffinbeimischungen im Schmieröl schwierig sein.

Folgerungen der Theorie.

Da die Schmieröle bei der Auftragung $\log v$ gegen $1/T$ eine gegen die $1/T$ -Achse durchhängende Kurve besitzen, dürfen solche Stoffe, die der *Andrade-Sheppard*-Gleichung genügen, keine Schmierfähigkeit aufweisen. Es wurde das VTV eines bei 62° schmelzenden Hartparaffins untersucht. Die Werte zeigt Abb. 4. Der lineare Verlauf der Kurve ist in Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie.

Da die Schmieröle Assoziate enthalten, die dissoziieren, darf das *Lambert-Beersche* Gesetz bei ihnen nicht gelten. Es wurde die Absorption des Öles 2 mit einem *Zeissischen* Stufenphotometer bei verschiedenen Konzentrationen bei Zimmertemperatur gemessen. Als Lösungsmittel diente Petroläther. Die Werte zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5.

Öl: Petroläther	$k \cdot c \cdot d$ (5790 Å)	$k \cdot c \cdot d$ (4358 Å)
1:1	0,182	1,859
1:2	0,157	1,908
1:3	0,114	1,051

Da die Schichtdicke d bei den Versuchen konstant gehalten wurde, müßten sich die $k \cdot c \cdot d$ -Werte wie 2:3:4 verhalten, falls das *Lambert-Beersche* Gesetz gelten würde, also k konstant wäre. Die Theorie ist also auch hier erfüllt, wie aus dem Abweichen der Werte von diesem Verhältnis hervorgeht.

Aus dem Verlauf des VTV der Schmieröle läßt sich bei der Auftragung $\log v$ gegen $1/T$ auf ihre Schmierfähigkeit schließen. Durch einen Vergleich der bei niedrigen und hohen Temperaturen zu berechnenden Konstanten A und B und der Lage des Beginns des geradlinigen Verlaufes mit der Schmierfähigkeit bekannter Öle werden sich Gesetzmäßigkeiten finden lassen, die die Schmierfähigkeit unbekannter Öle voraussagen.

Herrn Prof. Dr. A. W. Schmidt möchte ich für die Zurverfügungstellung der Institutsmittel danken.

Eingeg. 5. März 1941. [A. 16.]

¹¹⁾ Festschr. Gebiete Ingenieurwes., Ausg. A., Nr. 291 [1927].