

Eine Viscositäts-Temperatur-Beziehung reiner Kohlenwasserstoffe*)

Von Doz. Dr. H. LUTHER,
Institut für Chemische Technologie der TH Braunschweig

Aus einer „gemeinsamen Viscositäts-Temperatur-Kurve“ hydrierter und unhydrierter mono-n-alkylsubstituierter Ringsysteme wird die „korrespondierende Viscositäts-Temperatur T_{η} “ abgeleitet, bei der alle Substanzen gleiche Viscosität besitzen. Mit dieser Temperatur wird das ihr entsprechende Volumen der Substanzen bestimmt und gezeigt, daß es proportional T_{η} ist. Die daraus folgenden Möglichkeiten der Viscositätsbestimmung aus Dichtemesungen und der Erfassung ihrer Grundlagen werden diskutiert.

I. Die gemeinsame Viscositäts-Temperatur-Kurve verschiedener Kohlenwasserstoff-Reihen

Von mehreren Seiten wurde darauf hingewiesen, daß für bestimmte Kohlenwasserstoff-Klassen die Änderung der Viscosität mit der Temperatur $d\eta/dT$ annähernd dieselbe Funktion von η sei^{1,2,3,4)}. Die Kurven η gegen t bzw. $\log \eta$ gegen $1/T$ können danach durch Parallelverschiebung zur t - oder $1/T$ -Achse fast zum Zusammenfallen gebracht werden. So gibt Perry⁵⁾ eine allgemeine Kurve wieder, die in erster Näherung zur Bestimmung der Viscositäts-Temperaturabhängigkeit benutzt werden kann, wenn ein Meßpunkt gegeben ist.

Durch eigene und andere Arbeiten begünstigt⁶⁻¹¹⁾, wurde versucht, die Grundlagen und Grenzen dieser Beziehung im Bereich reiner Kohlenwasserstoffe näher zu untersuchen. Bild 1 gibt

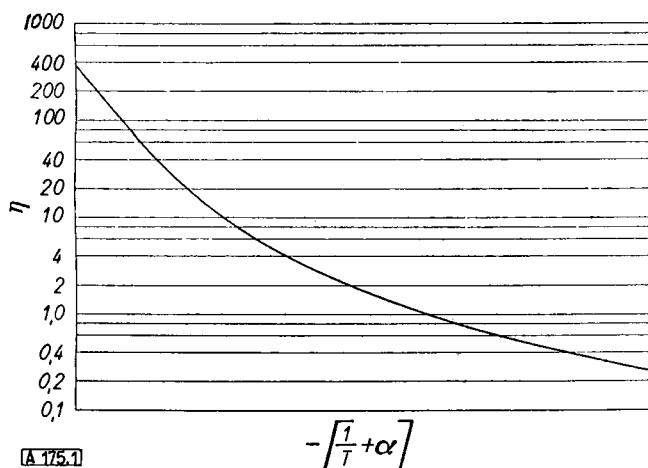


Bild 1

Die gemeinsame Viscositäts-Temperatur-Kurve

die aus eigenen⁹⁾ und der Literatur entnommenen Meßwerten abgeleitete „gemeinsame Viscositäts-Temperatur-Kurve“ in der Darstellung $\log \eta$ gegen $1/T$ wieder, deren Gültigkeit zwischen 0,2 und 50 cp und 20–120° Meßtemperatur für n-Paraffine, n-Olefine-(1), monosubstituierte n-Alkyl-Cyclopentene, -Cyclopentane, -Cyclohexane, -Benzole, -p-Toluole, -3-4-Dihydro-naphthaline, -1-und-2-Naphthaline und zwischen 50 und 500 cp für einige Kogasinsyntheseöle¹²⁾, Alkyl-naphthalin-Syntheseprodukte¹³⁾ und Styrol-Butadien-Mischpolymerisate nachgewiesen werden konnte.

*) Die ausführlichen Arbeiten werden z. T. gemeinsam mit H. Koelbel in der Brennstoff-Chem. veröffentlicht werden. S. a. Brennstoff-Chem. 30, 258 [1949].

¹⁾ W. K. Lewis, L. Squires, Oil Gas J. 33, 92 [1934].

²⁾ E. B. Irany, J. Amer. Chem. Soc. 60, 2106 [1938].

61, 1436, 1734 [1939]; 63, 2511 [1941].

³⁾ G. Hugel, Ö. u. Kohle, 15, 27 [1939].

⁴⁾ A. H. Nissan, L. V. W. Clark, Nature [London] 154, 146 [1944]; dort weitere Literatur.

⁵⁾ J. Perry, Chemical Engineers Handbook, New York 1941.

⁶⁾ A. W. Schmidt u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 829 [1942]; dort weitere Lit.

⁷⁾ A. D. Petrov u. Mitarb., J. chem. appl. URSS 19, 705 [1946]; dort weitere Lit.

⁸⁾ F. C. Whitmore u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 69, 235 [1947]; dort weitere Lit.

⁹⁾ H. Luther, G. Wächter, Chem. Ber. 82, 161 [1949].

¹⁰⁾ H. Koelbel, Brennstoff-Chem. 30 [1949].

¹¹⁾ F. D. Rossini u. Mitarb.: Selected Values of Properties of Hydrocarbons, Washington 1947, API-Project Nr. 42 u. 44.

¹²⁾ H. Koch, Brennstoff-Chem. 18, 212 [1937]; 19, 337 [1938].

¹³⁾ H. Koelbel, Erdöl u. Kohle 1, 308 [1948].

Alle Substanzen durchlaufen also dieselbe Viscositäts-Temperatur-Kurve nur bei verschiedenen Temperaturen, ihr Viscositäts-Temperaturverhalten ist in bestimmten Bereichen¹⁴⁾ das gleiche.

Ist die Viscosität einer Verbindung der genannten Reihen bei einer beliebigen Temperatur bekannt, so kann sie auf der Kurve aufgetragen werden. Der Abszissenmaßstab wird so verschoben, daß ihr die entsprechende Meßtemperatur zugeordnet wird. In dem derart festgelegten Koordinatensystem kann dann zu jeder weiteren Temperatur zwischen 20 und 140° die Viscosität auf der Kurve abgelesen werden. Die notwendige Verschiebung des Abszissenmaßstabes a ist substanzspezifisch.

Für verzweigte Ketten, mehrfach substituierte und höhere als zwei Ringsysteme und Mischungen verschiedener Kohlenwasserstoffe treten Abweichungen auf, die konstitutionsabhängig sind¹⁵⁾.

II. Die korrespondierende Viscositäts-Temperatur

Da experimentell nachgewiesen wurde^{14,15)}, daß tatsächlich die Viscositätswerte einer Substanz über einen großen Temperaturbereich auf der Kurve liegen, wurde eine „korrespondierende Viscositäts temperatur T_{η} “ abgeleitet. Sie ist eine für jeden Körper charakteristische Temperatur, bei der er eine bestimmte Viscosität besitzt und bei der $d\eta/dT$ für alle Substanzen konstant ist. Im folgenden werden die Ableitungen für ein T_{η} bei $\eta = 10$ cp gegeben. Es ist eine formale Größe, die auch auf den festen Zustand extrapoliert werden kann.

Bei den Anfangsgliedern homologer Reihen schwankt T_{η} pro hinzukommende CH_2 -Gruppe stark. Nimmt dann aber einen konstanten Wert von etwa 4,5 cp pro CH_2 -Gruppe an.

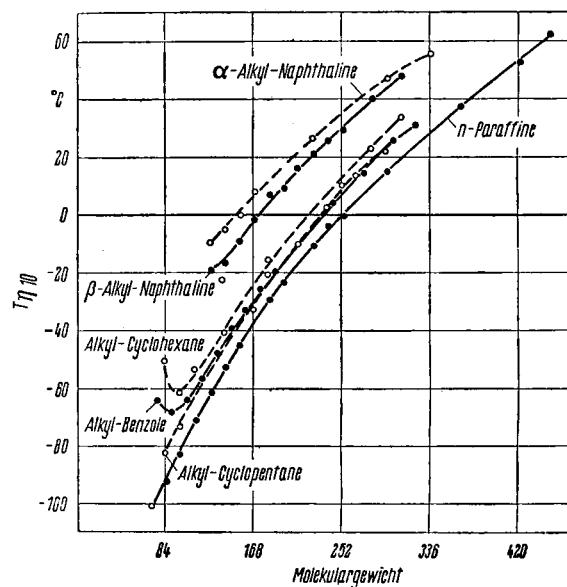


Bild 2

Abhängigkeit der korrespondierenden Viscositäts temperatur vom Molekulargewicht

¹⁴⁾ H. Koelbel, W. Siemens, H. Luther, Brennstoff-Chem. 30, [1949] im Druck.

¹⁵⁾ H. Luther, G. Schmidt, Braunschweig 1949 unveröffentl.

Bei gleichem Molekulargewicht haben unter den genannten Reihen die n-Paraffine immer die niedrigsten und die 1-n-Alkyl-naphthaline die höchsten Werte von T_η (Bild 2). Aus der gemeinsamen Viscositäts-Temperaturkurve folgt, daß bei aequimolekularen Kohlenwasserstoffen Substanzen mit niedrigem T_η in einem bestimmten Temperaturbereich von 20–80° C, besseres Viscositäts-Temperaturverhalten haben als Substanzen mit höherem T_η .

Zwischen $\log \eta_{20}$ und $T_{\eta_{10}}$ besteht eine geradlinige Beziehung:

$$\log \eta_{20} = 1,52 \cdot T_{\eta_{10}} \cdot 10^{-2} - 3,44 \quad (1) \quad (\text{Bild 3})$$

oder allgemein: $\eta_t = K \cdot e^L \cdot T_{\eta_{10}}$

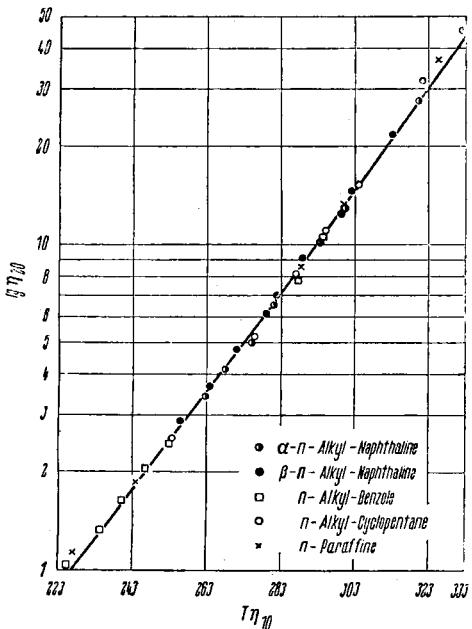


Bild 3

Beziehung zwischen der korrespondierenden Viscositätstemperatur und $\log \eta$.

III. Beziehung zwischen der korrespondierenden Viscositäts-Temperatur und dem spezifischen Volumen

Aus der Konstitutionsabhängigkeit der Lage und des Gültigkeitsbereiches der Viscositäts-Temperatur-Kurve von den einzelnen Kohlenwasserstoff-Klassen wird ein Zusammenhang zwischen T_η und dem spezifischen Volumen als besonders konstitutionsgebundener Größe verständlich.

Im Molekulargewichtsbereich von etwa 80 bis 350, für den Meßwerte vorhanden sind, ergibt sich für alle oben genannten homologen Reihen bis auf die n-Paraffine und n-Olefine-(1) ein geradliniger Zusammenhang:

$$v_{sp\ 20} = R \cdot T_{\eta_{10}} + S \quad (2)$$

($v_{sp\ 20}$ = spezifisches Volumen bei 20° C; R und S = Konstante, die für jede homologe Reihe spezifisch sind).

Die Beziehung zwischen $T_{\eta_{10}}$ und $v_{sp\ 20}$ wird für die n-Paraffine und die n-Olefine-(1) besser durch Kreisfunktionen ausgedrückt.

Bevor nicht weiteres experimentelles Material vorliegt, kann nicht entschieden werden, ob die Geradlinigkeit für die anderen Reihen nur durch den engeren Molekulargewichtsbereich vortäuscht ist, oder ob bei den Paraffinen schon öfter nachgewiesene Konfigurationsänderungen den anders gearteten Verlauf bedingen. Die Übereinstimmung der aus der Dichte ermittelten Viscositäten mit den experimentellen Werten ist sehr gut. Mit der gemeinsamen Viscositäts-Temperatur-Kurve können aus $T_{\eta_{10}}$ die Viscositäten für jede weitere Temperatur hergeleitet werden.

Kombination der Gl. (1) und (2) führt zu einer Beziehung zwischen $\log \eta_t$ und $v_{sp\ 20}$.

IV. Das korrespondierende Viscositäts-Volumen

Bestimmt man für $T_{\eta_{10}}$ das zugehörige spezifische Volumen $v_{\eta_{10}}$, so zeigt Bild 4, daß Konfigurationsänderungen seine Abhängigkeit von $T_{\eta_{10}}$ beeinflussen.

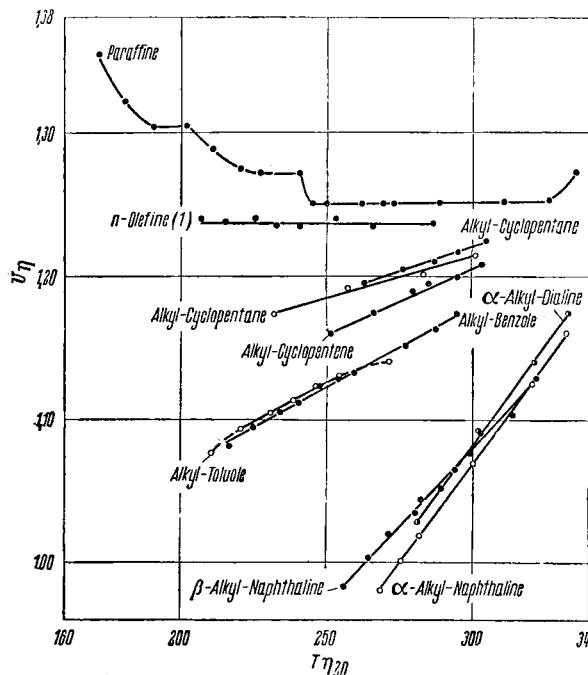


Bild 4

Abhängigkeit des korrespondierenden spezifischen Volumens von $T_{\eta_{10}}$.

In diesem Falle folgen auch die n-Paraffine (zwischen C₁₇ und C₃₀) und n-Olefine-(1) einer geradlinigen Beziehung zwischen $v_{\eta_{10}}$ und $T_{\eta_{10}}$:

$$v_{\eta_{10}} = U \cdot T_{\eta_{10}} + W \quad (3)$$

Es fällt besonders der Linienverlauf der n-Paraffine auf. Für sie und die n-Olefine-(1) existiert ein Molekulargewichtsbereich, in dem mit zunehmender Kettenlänge bei korrespondierenden Temperaturen Viscosität und Dichte gleichbleiben, während in den anderen Reihen die Dichte mit zunehmender Kettenlänge bei gleichbleibender Viscosität abnimmt. D. h. es sind noch andere als nur Volumeneinflüsse auf die Viscosität wirksam.

Auch bei den Reihen der n-Paraffine und Olefine, in denen Viscosität und Volumen gleichen Verlauf haben, ist die Viscosität nicht eine reine Volumenfunktion, sonst müßten die entsprechenden Kurven zusammenfallen. Wäre andererseits die Viscosität hier vornehmlich eine Funktion zwischenmolekularer Kräfte, so müßte ihre Auswirkung bei gleichem Molekulargewicht für Aromaten größer sein als für Paraffine.

Bei gleichem Molekulargewicht, geringerer Dichte bei der Temperatur $T_{\eta_{10}}$, geringerem Bestreben, zwischenmolekulare Kräfte zu betätigen, haben die Paraffine die gleiche Viscosität wie die Aromaten mit größerer Dichte und stärkeren zwischenmolekularen Feldern. Wie bei der Druckabhängigkeit der Viscosität nach den Versuchen von Bridgman¹⁶⁾ spielt auch hier die Bezugstemperatur T_η eine entscheidende Rolle. Sie liegt für die Aromaten höher als für die Paraffine und gleicht u. a. durch die bewirkte Erhöhung der Molekularbewegung die anderen Einflüsse aus.

Durch die Betrachtung der Viscosität reiner Kohlenwasserstoffe im Gebiete übereinstimmender Zustände, wie sie durch die Einführung von T_η gegeben sind, lassen sich die Einflüsse der Dichte, der zwischenmolekularen Kräfte, der sterischen Faktoren in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur besser herauschälen, als es bei der üblichen Vergleichsmethode konventioneller Meßpunkte möglich ist.

Eingeg. am 30. Juli 1948.

[A 175]

¹⁶⁾ P. W. Bridgman, Proc. Nat. Acad. Amer. 11, 603 [1925].