

Konstitution und physikalische Eigenschaften von Äthern, 6. Mitt.:¹

Über die Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit von
Glykoläthern

Von

R. Riemschneider und P. Gross

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem²

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. Oktober 1959)

Das Viskositäts-Temperatur-Verhalten von 45 gemischten Äthern des Glykols, Diglykols, Triglykols und Butandiols-(1,4) wird diskutiert. Innerhalb der homologen Reihen der Äther steigt die Viskosität, jedoch nimmt die Temperaturabhängigkeit ab, und zwar stärker als bei den Paraffinen vergleichbarer Kettenlänge (Tab. 1 und 2).

Ausgehend von der *Umstätter*-Gleichung wird eine Form entwickelt, die die Berechnung der „Steilheit“ n vereinfacht. Als zweite Kennzahl für das Viskositäts-Temperaturverhalten wird die Temperatur benutzt, für die $\nu = 1$ cSt wird.

Vergleichende Untersuchungen über die Viskositätseigenschaften von Kohlenwasserstoffen sind wegen der Beziehungen zur Petrochemie schon oft unternommen worden.

Es erschien uns jetzt interessant, auch Stoffe definierter Konstitution mit Heteroatomen in einer Kohlenwasserstoffkette in dieser Hinsicht zu bearbeiten und diese einerseits untereinander, andererseits mit den Kohlenwasserstoffen gleicher Kettenlänge zu vergleichen.

Als Beispiel wählten wir Äther mit mehr als einem Sauerstoffatom in der Kette, weil diese auch noch bei relativ tiefen Temperaturen im

¹ 5. Mitt.: Mh. Chem. **91**, 41 (1960).

² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

flüssigen Zustand vorliegen und bei entsprechender Kettenlänge hohe Viskositäten aufweisen. Bei niedrigen Viskositäten wären die charakteristischen Unterschiede von Stoff zu Stoff zu klein, um eindeutige Aussagen zu ermöglichen. Einige Glykoläther, die uns geeignet erschienen, wurden bereits beschrieben und auch Messungen der kinematischen Viskosität wurden mitgeteilt³.

Für die vergleichende *Auswertung dieser Meßergebnisse* bestanden zunächst mehrere Möglichkeiten⁴. Es sollen hier nur kurz die Beweggründe skizziert werden, die zur Auswahl der im Folgenden benutzten (aus der *Umstätterschen* Gl. 4 entwickelten) Formeln 4 a bis 4 b führten. Es bedeuten: ν : kinematische Viskosität in cSt; T : absolute Temperatur in °K. Alle anderen Größen sind Formelkonstanten. Aus der Vielzahl der Formeln⁴, die das Viskositäts-Temperatur-Verhalten von Flüssigkeiten wiedergeben sollen, treten insbesondere die Formeln 1 bis 4 hervor. Die Formel von *Andrade*:

$$\nu = \nu_0 \cdot e^{\frac{B}{T}} \quad (1)$$

gilt jedoch nur im Bereich niedriger Viskositäten über einen größeren Temperaturbereich hinreichend genau. Eine Verbesserung stellt die Formel von *Vogel* dar:

$$\nu = \nu_0 \cdot e^{\frac{B}{T-T_0}} \quad (2)$$

Diese Verbesserung wird jedoch erkaufte durch Einführung einer dritten Konstante. Bei der Auswertung wirkt sich das so aus, daß schon geringe Meßfehler große Verschiebungen der Konstanten untereinander bewirken. Abgesehen von den größeren rechnerischen Schwierigkeiten, dürfte auch eine Deutung der Ergebnisse schwerfallen. Speziell für Schmieröle hoher Viskosität ist die Formel von *Walther-Ubbelohde* brauchbar:

$$\log \log (\nu + 0,8) = b - m \log T \quad (3)$$

Sie gibt jedoch schon bei mittleren Viskositäten unter 10 cSt den Verlauf der Kurven nur unbefriedigend wieder.

Aus dieser Formel wurde ein ν - T -Blatt entwickelt, auf dem die Viskositäts-Temperaturkurven zu Geraden gestreckt werden. Sämtliche Öle einer „Serie“ (d. h. gleicher Herkunft) sollen nach *C. Walther* Gerade ergeben, die sich in einem Punkt schneiden, dem Pol. Die Pole aller Serien liegen im Diagramm auf einer Geraden, der Polgeraden. Demnach könnte man aus der Lage des Pols auf der Polgeraden, deren Gleichung von *Walther* empirisch ermittelt wurde, auf die Herkunft des Öls schließen.

³ Mh. Chem. **90**, 510, 783 (1959).

⁴ Übersicht: *Landolt-Börnstein*, 4. Bd., 6. Aufl., 1955, S. 586. Die praktische Brauchbarkeit der Formel gab für uns den Ausschlag.

Das ist jedoch nach *H. Umstätter*⁵ ohne Kenntnis der Fraktionierungsschärfen nicht möglich, da die Lage des Pols auch davon abhängt. Schon aus diesem Grunde wird die Übertragung der geschilderten Vorstellungen auf reine Stoffe, noch dazu einer anderen Stoffklasse, bedenklich, um so mehr, als ein solcher Versuch auch aus experimentellen Gründen abzulehnen ist, denn es gelang uns nicht, die Glykoläther zu Serien zu ordnen. Die Ordinate des Pols im Diagramm, die sogenannte Polhöhe, wurde nun in letzter Zeit benutzt, um die Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit eines Öls zu beurteilen. Es ist jedoch augenfällig, daß nicht nur die Änderung der Viskosität mit der Temperatur, sondern auch die „Höhenlage“ der ν - T -Geraden von Einfluß auf den Schnittpunkt mit der Polgeraden und damit auf die Polhöhe ist, und zwar, wenn man die Lage der Polgeraden im Diagramm berücksichtigt, um so mehr, je tiefer die gesamte Kurve liegt. Deshalb hat schon *Ubbelohde*⁶ darauf hingewiesen, daß eine Zahl, z. B. die Polhöhe, nicht ausreicht, um ein Öl zu charakterisieren.

Eine Verbesserung der *Walther-Ubbelohdeschen* Formel (3) stellt nun die von *Umstätter* gefundene (4) dar. Sie erfaßt den gesamten Bereich über 1 cSt mit hinreichender Genauigkeit und damit auch die verwendeten Meßergebnisse:

$$\arcsin h \ln \nu = a - n \ln T \quad (4)$$

Wir haben daraus zunächst die Form 4 a entwickelt, für die sich die Ähnlichkeit mit der *Walther-Ubbelohdeschen* nachweisen läßt.

$$\ln (\ln \nu + \sqrt{1 + (\ln \nu)^2}) = a - n \ln T \quad (4 a)$$

Zur Berechnung wurde die aus 4 a hergeleitete Form 4 b benutzt.

$$\log \operatorname{tg} \frac{90^\circ + \arcsin \operatorname{tg} \ln \nu}{2} = n \log \frac{T_1}{T} \quad (4 b)$$

T_1 ist jetzt die Temperatur, für die $\nu = 1$ cSt wird. Die Identität aller drei Formen wird am Schluß der Arbeit bewiesen, wo sich auch ein Berechnungsbeispiel befindet. Die „Steilheit“ n der ν - T -Geraden im *Umstätter*-Diagramm wird in DIN 51563 als Kennzahl des ν - T -Verhaltens von Schmierölen genormt. Dort findet sich auch eine Kritik des hier ebenfalls nicht benutzten Begriffes des „Viskositätsindex“. Die mittleren Fehler der für die Glykoläther aus Gleichung 4 b berechneten Konstanten der Tab. 1 (s. S. 52) wurden mit Hilfe der Fehler der zur Verfügung stehenden Meßwerte abgeschätzt. Sie betragen etwa: $\pm 0,7\%$ für die „Steilheit“ n , $\pm 0,5\%$ für T_1 , $\pm 0,9\%$ für $P = n \cdot T_1$.

⁵ „Der Petroleumingenieur“, Berlin 1951.

⁶ *L. Ubbelohde*, Zur Viskosimetrie, Leipzig 1944.

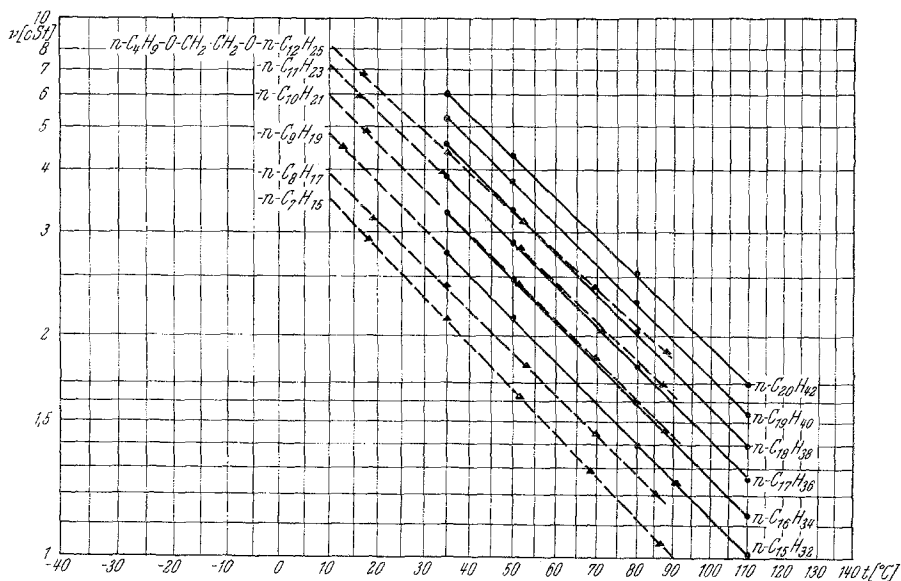
Die homologen Reihen

Bei der Auswertung ergibt sich in allen Fällen mit zunehmender Länge des Alkylrestes in der homologen Reihe eine höhere absolute Viskosität, wie die steigenden T_1 -Werte zeigen, und eine geringere Temperaturabhängigkeit, erkennbar an fallenden n -Werten (Tab. 1). Das gilt auch, wenn man die *n*-Butyläther (2, 4, 6, 19, 21, 23) mit *n*-Propyläthern (24, 25, 26, 31, 32, 33) bei gleichem Alkylrest miteinander vergleicht.

Vergleich der Äther und Paraffine gleicher Kettenlänge

Dabei sollen C- und O-Atome in gleicher Weise als Glieder der Kette gezählt werden.

Die Abnahme der „Steilheiten“ innerhalb der homologen Reihen der Glykoläther ist größer als die für die Paraffine gleicher Kettenlänge,



wie man durch Vergleich der Äther 1—6 und 24—26 mit den Paraffinen der Tab. 2 erkennt, deren Konstanten aus den in der Literatur⁷ gefundenen Werten für 40° C und 110° C berechnet wurden.

Während bei den ersten Gliedern der homologen Reihe die Glykoläther die höheren Steilheiten aufweisen, kehren sich mit wachsender Kettenlänge die Verhältnisse um, wie auch das Diagramm veranschaulicht, das die Glykoläther 1—6 mit den Paraffinen gleicher Kettenlänge

⁷ F. D. Rossini: Selected Values of Physic. and Thermodyn. Prop. of Hydrocarbons and rel. compounds, Pittsburgh 1953.

Tabelle 1

Nr.	Glykoläther *	<i>n</i>	<i>T_i</i> [°K]	<i>P</i> = <i>n</i> · <i>T_i</i>
1	<i>n</i> -C ₄ H ₉ —O—CH ₂ CH ₂ —O- <i>n</i> -C ₇ H ₁₅	4,21	363	1,53 · 10 ³
2	- <i>n</i> -C ₈ H ₁₇	4,11	375	1,54 · 10 ³
3	- <i>n</i> -C ₉ H ₁₉	4,07	384	1,56 · 10 ³
4	- <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	4,02	396	1,59 · 10 ³
5	- <i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	3,88	409	1,59 · 10 ³
6	- <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	3,66	425	1,56 · 10 ³
7	<i>i</i> -C ₄ H ₉ —O—CH ₂ CH ₂ —O- <i>n</i> -C ₇ H ₁₅	4,24	360	1,54 · 10 ³
8	- <i>n</i> -C ₈ H ₁₇	4,21	372	1,56 · 10 ³
9	- <i>n</i> -C ₉ H ₁₉	4,20	382	1,60 · 10 ³
10	- <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	4,10	394	1,61 · 10 ³
11	- <i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	3,95	407	1,61 · 10 ³
12	- <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	3,90	416	1,62 · 10 ³
13	<i>i</i> -C ₄ H ₉ —(O—CH ₂ CH ₂) ₂ —O- <i>n</i> -C ₈ H ₁₇	4,16	394	1,64 · 10 ³
14	- <i>n</i> -C ₉ H ₁₉	4,04	406	1,64 · 10 ³
15	- <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	3,93	418	1,64 · 10 ³
16	- <i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	3,83	429	1,64 · 10 ³
17	- <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	3,75	439	1,64 · 10 ³
18	<i>n</i> -C ₄ H ₉ —(O—CH ₂ —CH ₂) ₂ —O- <i>n</i> -C ₇ H ₁₅	4,17	389	1,62 · 10 ³
19	- <i>n</i> -C ₈ H ₁₇	4,10	399	1,64 · 10 ³
20	- <i>n</i> -C ₉ H ₁₉	4,05	408	1,65 · 10 ³
21	- <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	3,96	418	1,65 · 10 ³
22	- <i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	3,88	428	1,66 · 10 ³
23	- <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	3,79	439	1,66 · 10 ³
24	<i>n</i> -C ₃ H ₇ —O—CH ₂ CH ₂ —O- <i>n</i> -C ₈ H ₁₇	4,30	364	1,57 · 10 ³
25	- <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	4,15	386	1,60 · 10 ³
26	- <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	3,92	410	1,61 · 10 ³
27	- <i>n</i> -C ₁₄ H ₂₉	3,76	432	1,63 · 10 ³
28	- <i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃	3,56	458	1,63 · 10 ³
29	- <i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇	3,54	472	1,67 · 10 ³
30	—CH ₂ —C ₆ H ₅	4,48	363	1,63 · 10 ³
31	<i>n</i> -C ₃ H ₇ —(O—CH ₂ —CH ₂) ₂ —O- <i>n</i> -C ₈ H ₁₇	4,16	390	1,62 · 10 ³
32	- <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	3,98	411	1,64 · 10 ³
33	- <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	3,78	433	1,64 · 10 ³
34	- <i>n</i> -C ₁₄ H ₂₉	3,58	456	1,63 · 10 ³
35	- <i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃	3,43	479	1,64 · 10 ³
36	- <i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇	3,41	492	1,68 · 10 ³
37	—CH ₂ —C ₆ H ₅	4,34	394	1,71 · 10 ³
38	<i>n</i> -C ₃ H ₇ —(O—CH ₂ —CH ₂) ₃ —O- <i>n</i> -C ₈ H ₁₇	4,04	415	1,68 · 10 ³
39	- <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	3,69	455	1,68 · 10 ³
40	- <i>n</i> -C ₁₄ H ₂₉	3,57	472	1,69 · 10 ³
41	- <i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃	3,37	494	1,66 · 10 ³
42	—CH ₂ —C ₆ H ₅	4,15	420	1,74 · 10 ³
43	<i>n</i> -C ₃ H ₇ —O—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ —O- <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	3,93	416	1,63 · 10 ³
44	- <i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃	3,51	476	1,67 · 10 ³
45	—CH ₂ —C ₆ H ₅	4,30	389	1,67 · 10 ³

* Physikalische Eigenschaften und Meßwerte vgl. 2. und 3. Mitt. dieser Reihe, l. c. Fußnote 3.

zeigt. Geht man von der Vorstellung aus, daß die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen die Größe der Viskosität bestimmen, so kann man versuchen, den Sachverhalt wie folgt zu deuten. Die Anziehungskraft zwischen 2 permanenten Dipolen hängt von der Entfernung der Dipole und der Temperatur ab, da die Temperaturbewegung der Einstellung der Dipole entgegenwirkt. Die Anziehungskraft zwischen polari-

Tabelle 2

Stoff	n	T_1 [K°]	$P = n \cdot T_1$
n-C ₁₅ H ₃₂	4,05	385	$1,56 \cdot 10^3$
n-C ₁₆ H ₃₄	4,06	395	$1,60 \cdot 10^3$
n-C ₁₇ H ₃₆	4,03	406	$1,64 \cdot 10^3$
n-C ₁₈ H ₃₈	3,99	416	$1,66 \cdot 10^3$
n-C ₁₉ H ₄₀	3,94	426	$1,68 \cdot 10^3$
n-C ₂₀ H ₄₂	3,89	436	$1,70 \cdot 10^3$

sierbarem Molekül einerseits und Dipol oder polarisierbarem Molekül andererseits hängt nur von der Entfernung ab.

Im Verlauf der homologen Reihe der Glykoläther wird nun aber der Anteil der beiden letztgenannten Anziehungskräfte immer größer. Dem muß eine stärkere Abnahme der Steilheiten entsprechen als bei den Paraffinen, bei denen von Anfang an Anziehung zwischen polarisierbaren Molekülen herrscht.

Bei den Glykoläthern wurde nun gefunden, daß der Abfall von n prozentual etwa dem Anstieg von T_1 entspricht, so daß das Produkt $P = n \cdot T_1$ nahezu konstant ist, während bei den Paraffinen ein regelmäßiger Anstieg dieser Größe zu verzeichnen ist.

Vergleicht man die Äther des Glykols, Diglykols und Triglykols gleicher Kettenlänge miteinander, so wird man die größeren Steilheiten bei den sauerstoffreicheren Äthern finden.

Isomere Äther

Beim Übergang vom Glykoläther (26,29) zum isomeren Butandioläther (43,44) scheint sich die ν, T -Gerade nur parallel zu verschieben, wie die Erhöhung der T_1 -Werte um 4—5° bei fast gleichen Steilheiten zeigt.

Dagegen ist der Übergang von n-Butylglykoläther (1,3,5,18,20,22) zum isomeren n-Propylglykoläther (24,25,26,31,32,33) von größerem Einfluß. Und zwar liegt die Veränderung in der gleichen Richtung wie beim Übergang vom n-Butylglykoläther zum isomeren Isobutylglykoläther: Bei den Glykoläthern ist der genannte Übergang begleitet von einem Ansteigen der n -Werte, bei den Diglykoläthern mit einem Ab-

fall der n -Werte verbunden, wenn man von einer Ausnahme absieht (Übergang 19,13).

Man kann diesen Sachverhalt vielleicht so verallgemeinern, daß eine Verschiebung des Äthersauerstoffs nur in der Umgebung der kurzen Alkylkette den n -Wert beeinflußt, jedoch ist in dieser Hinsicht das Material noch nicht umfangreich genug, so daß sich Endgültiges nicht sagen läßt.

Entwicklung der Gleichungen 4 a und 4 b

Aus Gleichung 4 folgt sofort

$$\ln v = \frac{e^a - n \ln T - e^{-a+n \ln T}}{2}$$

$$2 \ln v = \frac{e^a}{T^n} - \frac{T^n}{e^a}$$

Löst man diese Gleichung nach e^a auf, so erhält man

$$e^a = T^n (\ln v \pm \sqrt{1 + (\ln v)^2})$$

Da die Wurzel stets größer ist als $\ln v$, e^a aber nur positive Werte annehmen kann, gilt das positive Vorzeichen der Wurzel. Logarithmiert man unter dieser Voraussetzung die Gleichung im natürlichen System, so erhält man

$$\ln (\ln v + \sqrt{1 + (\ln v)^2}) = a - n \ln T \quad (4a),$$

woraus durch Vergleich mit der Ausgangsformel folgt:

$$a \sin h \ln v = \ln (\ln v + \sqrt{1 + (\ln v)^2})$$

Logarithmiert man im dekadischen System, so erhält man:

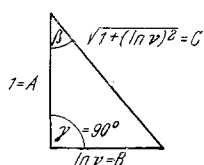
$$\log (\ln v + \sqrt{1 + (\ln v)^2}) = a \log e - n \log T$$

Die Steigungen (bzw. „Steilheiten“) n sind also in beiden Fällen identisch. Für $v = 1$ folgt:

$$0 = a \cdot \log e - n \log T_1$$

$$a \log e = n \log T_1,$$

so daß man auch schreiben kann



$$\log (\ln v + \sqrt{1 + (\ln v)^2}) = n \log \frac{T_1}{T} \quad (4c)$$

$\ln v$ und $\sqrt{1 + (\ln v)^2}$ kann man sich als Stücke in dem nebenstehenden Dreieck denken. Setzt man für dieses Dreieck die *Mollweidesche* Gleichung an, so erhält man:

$$\begin{aligned}\frac{C+B}{A} &= \frac{\cos \frac{\gamma - \beta}{2}}{\cos \frac{\gamma + \beta}{2}} = \frac{\cos \frac{90 - \beta}{2}}{\cos \frac{90 + \beta}{2}} = \frac{\sin \frac{90 + \beta}{2}}{\cos \frac{90 + \beta}{2}} \\ &= \operatorname{tg} \frac{90 + \beta}{2} = \ln v + \sqrt{1 + (\ln v)^2}\end{aligned}$$

Es ist aber $\operatorname{tg} \beta = \ln v$, mithin $\operatorname{arc} \operatorname{tg} \ln v = \beta$. Daraus ergibt sich:

$$\log \operatorname{tg} \frac{90 + \operatorname{arc} \operatorname{tg} \ln v}{2} = \log (\ln v + \sqrt{1 + (\ln v)^2}),$$

woraus sich durch Vergleich mit 4c ergibt:

$$\log \operatorname{tg} \frac{90^\circ + \operatorname{arc} \operatorname{tg} \ln v}{2} = n \log \frac{T_1}{T} \quad (4b)$$

Berechnung

Bei der Berechnung von v aus der Auslaufzeit t erhält man sowieso bei logarithmischer Rechnung $\log v$. Man bildet $\log \log v$ und addiert $\log \ln 10 = 0,3622$, um $\log \operatorname{tg} \beta$ zu erhalten. Man kann nun sofort in einer gewöhnlichen Logarithmentafel für den Schulgebrauch β aufsuchen, addiert 90° , halbiert die Summe und schlägt vom so erhaltenen Winkel wieder den $\log \operatorname{tg}$ auf, der identisch ist mit $\log (\ln v + \sqrt{1 + (\ln v)^2})$.

Die Differenz der so erhaltenen Werte für zwei Meßpunkte, dividiert durch die Differenz der Logarithmen der dazugehörigen absoluten Temperaturen liefert in üblicher Weise die „Steilheit“ n .

Zahlenbeispiel

$\log v$	$\log \ln v$ $= \log \operatorname{tg} \beta$	$90 + \beta$	$\frac{90 + \beta}{2}$	$\log \operatorname{tg} \frac{90 + \beta}{2}$
<u>0,1301</u>	0,1143 — 1	90°	<u>$53^\circ 20,3'$</u>	<u>0,1283</u>
	0,3622	$16^\circ 40,6'$		
	<u>0,4765 — 1</u>	<u>$106^\circ 40,6'$</u>		

Die Handhabung der *Umstätter*-Formel in der Form 4b bringt also den Vorteil, daß die Konstanten rechnerisch einfacher zu ermitteln sind, zumal alle Berechnungen im dekadischen Logarithmensystem erfolgen. Das gestattet eine rasche Darstellung auch ohne das entsprechende vT Blatt, indem man die $\log \operatorname{tg} \frac{90^\circ + \operatorname{arc} \operatorname{tg} \ln v}{2}$ -Werte gegen $\log T$ aufträgt. Die Steilheit n der entstehenden Geraden hat den gleichen Wert,

wie die nach DIN 51563 berechnete oder aus dem *Umstätter*-Diagramm entnommene Größe.

Die Konstante a ist durch die Temperatur T_1 ersetzt, die sofort als Schnittpunkt der Geraden mit der Aszissenachse

$$\left(\text{für } \log \operatorname{tg} \frac{90^\circ + \operatorname{arc} \operatorname{tg} \ln v}{2} = 0 \text{ ist } v = 1\right)$$

ablesbar ist. T_1 hat also die anschauliche Bedeutung der Temperatur, für die $v = 1$ c St wird. Sie ist daher auch dem *Umstätter*-Diagramm auf die gleiche Weise zu entnehmen.