

Analytisch-technische Untersuchungen

Eine neue Laboratoriumsmethode zur Ermittlung der Verdampfbarkeit von Schmierölen für Verbrennungskraftmaschinen.

Von Dr. K. NOACK, Berlin.

Aus den Arbeiten der Chemisch-Technischen Reichsanstalt.

(Eingeg. 20. Mai 1936.)

Der Flammepunkt von Schmierölen für Verbrennungskraftmaschinen, dessen Ermittlung in den technischen Lieferbedingungen üblicherweise vorgeschrieben ist und dessen Ausführung durch das Normenblatt DIN DVM 3661 festgelegt ist, läßt kein Urteil über die Menge der bei bestimmten Temperaturen flüchtigen Anteile der zu prüfenden Öle zu. Es erscheint jedoch erforderlich, den genauen Grad der Verdampfbarkeit eines Schmieröles zu kennen, sowohl aus Gründen der Wirtschaftlichkeit als auch der Betriebssicherheit. Von zwei Ölen gleicher Viscosität, von denen das eine aus einer Kernfraktion, das andere aus einer Mischung eines bright stocks mit einem hochflammenden leichten Maschinenöl besteht, wird — den gleichen Betriebsbedingungen unterworfen — das letztere, da es einen hohen Gehalt an niedrigsiedenden Bestandteilen aufweist, einen höheren Verbrauch zeigen und ist daher unwirtschaftlicher. Andrseits wird auch ein solches Öl bei eingestelltem sparsamen Ölverbrauch durch die erhebliche Verdampfung einen so dünnen Ölfilm zurücklassen, daß die Schmierung und Kühlung der Zylinderoberfläche gefährdet ist. Abgesehen davon, daß dabei eine erhebliche Steigerung der Viscosität der Schmieröle eintritt, neigen diese hochviscosen Öle stärker zur Asphalt- und Koksbildung und geben obendrein noch Schwierigkeiten beim Anlassen.

In der vorliegenden Arbeit, die auf Anregung von Reg.-Rat Dr. A. Hayemann und Dr. K. O. Müller ausgeführt wurde, werden vorerst die in der Literatur bisher bekannten Verfahren der Bestimmung der Verdampfbarkeit von Schmierölen auf ihren Wert geprüft. Sodann wird eine einfache neue Methode zur Ermittlung der Verdampfbarkeit von Schmierölen für Verbrennungskraftmaschinen in Vorschlag gebracht.

Es gibt bereits eine Anzahl von Methoden und Apparaten zur quantitativen Ermittlung der bei bestimmten Temperaturen flüchtigen Anteile von Mineralölen, von denen hier nur die Methode von *Holde*¹⁾, die aus diesem Verfahren entwickelte Trockenschrankmethode²⁾, die Methode von *Allner*³⁾, die A.S.T.M.-Methode⁴⁾, die I.P.T.-Methode⁵⁾ und die Methode von *Baader*⁶⁾ genannt seien. Die Destillationsmethoden im Hochvakuum⁷⁾ und mit überhitztem Wasserdampf⁸⁾ werden nur erwähnt, aber nicht näher erörtert, weil ihre regelmäßige Anwendung in reinen Untersuchungslaboratorien zu zeitraubend und wegen der nicht einfachen Apparatur in der Arbeitsweise zu schwierig ist.

¹⁾ *Holde*, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle u. Fette, 6. Aufl., S. 234 [1924].

²⁾ Ebenda, 7. Aufl., S. 327 [1933].

³⁾ *W. Allner*, diese Ztschr. **39**, 16 [1926].

⁴⁾ Meth. D 6 — 30, s. Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 172.

⁵⁾ Nach *Archibutt* u. *Deeley*: Lubrication and Lubricants, S. 258 [1927]. Modifikation des Verfahrens für die leichter verdampfbaren Transformatorenöle nach I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl. 1929.

⁶⁾ *A. Baader*, Öl und Kohle, vereinigt mit Erdöl u. Teer **11**, 471 [1935].

⁷⁾ *W. H. Bahlke, D. P. Barnard, J. O. Eisinger u. O. F. Siemons*, SAE Journal **29**, 215 [1931]; *Chem. Ztrbl.* **1932**, I, 901; *Louis u. A. Chmelevsky*, Ann. Office nat. Combustibles liquides **6**, 59 [1931]; *Chem. Ztrbl.* **1931**, II, 1090; *Louis u. Penhoat*, ebenda **1932**, II, 2571; *P. Woog u. A. Chmelevsky*, ebenda **1932**, II, 2571.

⁸⁾ *R. N. J. Saal u. C. G. Verwer*, J. Instr. Petrol. Technologists **19**, 336 [1933]; *Chem. Ztrbl.* **1933**, II, 1120; **1933**, I, 3845, 4079; **1934**, II, 2022.

Das *Holde*sche Verfahren, das heute wohl kaum mehr zur Anwendung gelangt, benutzt als Siedeflüssigkeiten im äußeren Dampfbad wäßrige 33%ige Kochsalzlösung (Kp. 107°), Toluol (Kp. 111°), Anilin (Kp. 184°), Nitrobenzol (Kp. 209°), Diäthylanilin (Kp. 216°) oder Anthracen (Kp. 343°). Die Dämpfe werden durch einen Wasserkühler oder ein Dephlegmatorrohr kondensiert. Der Verdampfungsprober enthält zwei kleine Aussparungen, in die als Wärmeüberträger für Versuche bei 100—200° Glycerin, für Versuche über 200—300° ein Heißdampfzylinderöl von hohem Flammepunkt eingefüllt wird. Diese Aussparungen dienen zur Aufnahme der mit den zu untersuchenden Ölen gefüllten Gefäße des *Pensky*-Flammepunktsapparates. Wie weiter unten gezeigt wird, werden die Ergebnisse von dem Aufstellungsort der Apparatur stark beeinflußt, da die Ölprüfgefäß offen sind.

Gegen die Trockenschrankmethode, bei der die Öle im Flammepunktstiegel nach *Marcusson* im Trockenschrank 2 oder 3 h auf 100—300° erhitzt werden, ist einzuwenden, daß erstens bei den üblichen Trockenschränken die Temperaturen an den verschiedenen Stellen nicht gleichmäßig sind, und daß zweitens die nicht kondensierten Öldämpfe den Verdampfungsverlust der zu prüfenden Öle herabsetzen.

Nach der von *Allner* vorgeschlagenen Verbesserung dieser Methode durch Überleiten eines Luftstromes von etwa 75 l/h über die Öloberfläche werden zwar die an zweiter Stelle gemachten Einwände behoben (wenn es auch gelingen sollte, die vorgeschriebene genaue Luftmenge über jeden Tiegel zu leiten), der erste Einwand bleibt jedoch bestehen.

Nach der A. S. T. M.-Methode werden bis zu 9 Proben von je 50 g Öl in zylindrischen Zinnbehältern auf einem Aluminiumteller in einem Thermostaten 5 h auf $163 \pm 1^\circ$ erhitzt. Während der Erhitzung läßt man den Aluminiumteller langsam rotieren (5—6 Umdrehungen pro Min.); es sollen stets nur Öle gleicher Art und gleicher Verdampfbarkeit zusammen geprüft werden. Verdampfungsverluste von Ölen, die während des Versuches anfangen zu rauchen, sollen nicht gewertet werden. Tritt dies ein, so dürften dann aber auch die Verdampfungszahlen der anderen Öle nicht gewertet werden, da die Verdampfung von Ölen durch die nicht kondensierten Öldämpfe der rauchenden Ölprobe beeinträchtigt wird. Der ganze Versuch wäre daher jedesmal zu verwerfen, wenn eine von den neun Proben zu rauchen beginnt. Zu diesen Einschränkungen des Anwendungsbereiches kommt noch die lange Versuchsdauer von 5 h.

Nach dem englischen I. P. T.-Verfahren werden 5 cm³ Öl (bei Transformatorenölen 20 cm³) in einem kleinen Gefäß aus Glas, Quarz oder Porzellan in einem Trog aus 0,8 mm starkem Kupferblech 8 h (bei Transformatorenölen 5 h) im Toluolbad erhitzt. Um die durch Luftzug bedingten Fehler auszuschalten, ist über die Schalen eine abnehmbare Haube gestülpt. Gegen diese Methode ist neben der langen Zeitdauer einzuwenden, daß genau so wie bei den oben angegebenen im geschlossenen System arbeitenden Methoden (Trockenschrank) eine Beeinflussung der Verdampfung durch nicht kondensierte Öldämpfe zu erwarten ist.

Nach *Baader* ist als Abdampfverlust der Gewichtsverlust aufzufassen, der eintritt, wenn 50 g Öl in Wägegläser von 80 · 80 mm eingefüllt und im Trockenschrank bei 160° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt werden. Die Gewichtskonstanz wird dann angenommen, wenn zwischen zwei Wägungen die Verlustzunahme 20 mg nicht übersteigt. Gegen diese Methode ist derselbe Einwand zu erheben, wie bei der oben erwähnten Trockenschrankmethode. Weiterhin scheinen bei der Festlegung dieser Methode die folgenden Punkte eine nicht genügende Berücksichtigung gefunden zu haben:

1. Erhitzt man gleichzeitig Öle sehr verschiedener Verdampfbarkeit, so könnte bei Einhaltung der Arbeitsweise die Gewichtsabnahme bei den weniger flüchtigen Ölen — infolge Sättigung der Trockenschrankatmosphäre mit stärker flüchtigen Ölen — 20 mg nicht übersteigen und der Versuch als beendet angesehen werden, obgleich bei einer Erhitzung des Öles allein der Verlust erheblich größer wäre.

2. Die lange Zeitspanne, die ein derartiger Versuch benötigt, schließt die Anwendbarkeit in Untersuchungslabatorien aus.

Da auf Grund der angestellten Versuche und Erwägungen keine der angeführten Methoden einwandfreie Ergebnisse liefern kann, weil die Voraussetzungen hierfür nicht gegeben sind, mußte ein Verfahren entwickelt werden, das diese Mängel nicht besitzt. Hierbei wurde von folgenden Gesichtspunkten ausgegangen:

1. Jede Beeinflussung der Verdampfung durch die Umgebung der Apparatur muß ausgeschaltet werden.
2. Eine Beeinträchtigung der Verdampfung durch Öldämpfe bei Erhitzung mehrerer Proben muß verhindert werden.
3. Eine Belästigung des Laboratoriumspersonals durch Öldämpfe darf nicht erfolgen.
4. Einwandfreie Temperaturmessung und -regulierung ist erforderlich.
5. Das Verfahren muß in kürzester Zeit reproduzierbare Ergebnisse liefern.
6. Mit der Apparatur müssen ohne Auswechseln einer Badflüssigkeit mit anderen Ölen (Transformatoren- und Turbinenölen) bei gegebenenfalls anderen Temperaturen Prüfungen vorgenommen werden können.
7. Das Verfahren muß möglichst unbeaufsichtigt arbeiten und als Laboratoriumsmethode bequem durchführbar sein.

Als Verdampfungstemperatur wurde die Temperatur von 250° gewählt, weil die Schmieröle von Verbrennungskraftmaschinen im normalen betrieblichen Wärmezustand in dünner Schicht den heißen Verbrennungsgasen ausgesetzt sind und dabei zumindest Temperaturen erreichen, wie sie am Kolben auftreten.

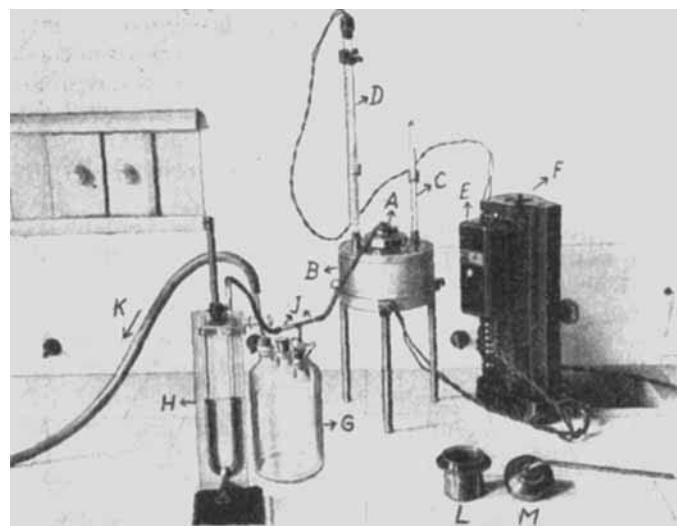
Als Wärmeüberträger diente Woodmetall; der Gasbrenner wurde über ein Relais in bekannter Art durch ein Vertex-Thermometer elektrisch gesteuert, das in der Mitte des auf dem Metallbad befindlichen Deckels in einem Stutzen saß. In dem Deckel befanden sich wie bei der Holdeschen Methode zwei Aussparungen, welche die bis zur Randmarke mit Mineralöl gefüllten Pensky-Tiegel aufnahmen. Der um die Tiegel gelegte Kranz lag auf dem Baddeckel auf. Die Temperatur des Vertex-Thermometers wurde so eingestellt, daß ein geeichtetes Thermometer in der Mitte des Öles, gleich weit vom Boden, von der Oberfläche und den Seiten entfernt, 250° anzeigte. Die entstandenen Öldämpfe wurden teils durch aufgesetzte Glasröhre mit Hilfe einer Ölzpumpe, teils ohne Glasröhre mit dem Ventilator des Abzuges abgesaugt. Im ersten Falle geschah die Kondensation in einer Woulffschen Flasche, und die Messung des Unterdruckes erfolgte durch zwei mit gefärbtem Wasser gefüllte Manometer. Der Stutzen für das Vertex-Thermometer war zur Erzielung einer guten Wärmeübertragung mit Eisenpulver gefüllt. Da sich dieses jedoch bald oxydiert und zusammenballt, so daß die Thermometer beim Herausnehmen zu Bruch gehen können, wurde es später zunächst durch Heißdampfzylinderöl ersetzt.

Hierbei wurden z. T. stark voneinander abweichende Werte erhalten, deren Ursache vor allem in den unkontrollierbaren Einflüssen beim Absaugen der Dämpfe zu suchen ist. Versuche, bei denen auf die Tiegel flache Messingdeckel mit je drei Bohrungen von 2 mm Dmr. aufgedrückt wurden, gaben ebenfalls starke Streuungen.

Da offenbar auch die Wärmeübertragung auf die Öle nicht einwandfrei gleichmäßig war, wurden die zur Aufnahme der Pensky-Tiegel dienenden Aussparungen in einer neuen Apparatur mit einem 2 mm größeren Durchmesser (57 mm) und etwas niedriger (45 mm) angefertigt, so daß

die Tiegel auf dem Boden der Aussparungen aufstanden und zwischen Tiegelkranz und Baddeckel ein Abstand von etwa 1 mm vorhanden war. Je drei auf dem Baddeckel um die beiden Kessel herum angebrachte Stifte dienten dazu, den Tiegeln an den Seiten einen gleichmäßigen Abstand von etwa 1 mm von den Wänden der Aussparungen zu geben, also einen zentralen Sitz zu sichern. Als Wärmeüberträger wurde Woodmetall in die Aussparungen gegeben.

Mit dieser Apparatur, die eine gute Wärmeübertragung gewährleistet, wurde der Beweis für die Unzulänglichkeit der Holdeschen Methode durch Ermittlung der Verdampfungsverluste von drei Schmierölen für Verbrennungskraftmaschinen nach 1-, 2-, 3- und 4stündigem Erhitzen auf $250-255^{\circ}$ in offenen Pensky-Tiegeln erbracht. Während der Versuche war der Ventilator nicht in Tätigkeit; infolgedessen war der gesamte Arbeitsraum mit Öldämpfen angefüllt; schon aus diesem Grunde kann diese Methode zur Prüfung von Schnierölen für Verbrennungskraft-



A Verdampfungstiegel mit aufgeschraubtem Deckel, in einer Aussparung des Metallblockes so eingeschlossen, daß allseitig ein Zwischenraum von 2 mm verbleibt.
 B Elektrisch beheizter Metallblock von 145 mm Außendurchmesser und 90 mm Höhe
 C Geeichtetes Meßthermometer.
 D Kontaktthermometer.
 E Hitzdrahtvakuumschütz der Birkha-Regulator G. m. b. H.
 F Vorschaltwiderstand.
 G Woulffsche Flasche.
 H Manometer.
 I T-Stück mit Hahn.
 K Zur Wasserstrahl- oder Ölzpumpe.
 L Verdampfungstiegel, 52 mm i. Weite und 56 mm i. Höhe (Innenmaße).
 M Aufschraubarer Deckel mit Dampfabsaugrohr.

maschinen in Untersuchungslabatorien nicht verwendet werden. In einer zweiten Versuchsreihe wurden nun dieselben 3 Öle 1, 2, 3 und 4 h bei $250-255^{\circ}$ in derselben Apparatur im Abzug erhitzt, wobei der Ventilator des Abzuges die entstandenen Dämpfe absaugte. Die gleichzeitige ausgeführten Kontrollversuche zeigten Abweichungen bis zu $3\frac{1}{2}\%$. Eine Belästigung durch die entstandenen Dämpfe fand bei dieser Arbeitsweise zwar nicht statt, jedoch sind, wie zu erwarten war, sämtliche Verdampfungsverluste höher, vor allem bei dem Tiegel, der dem Ventilator am nächsten stand. Bei Benutzung von Messingdeckeln wurden die Ergebnisse besser (Höchstunterschiede 2,2%), so daß ihre Überlegenheit klar zutage liegt. Der Abschluß gegen die Pensky-Tiegel war aber noch nicht dicht genug. Auch durch Bajonettverschluß konnte die erforderliche Dichtigkeit nicht erreicht werden.

Es wurde deshalb eine **neue Apparatur** entwickelt, die an den Tiegeln an Stelle der schlecht dichtenden Bajonettverschlüsse gut dichtende Schraubverschlüsse aufweist und an Stelle der Gasbeheizung elektrische Beheizung; das teure Woodmetall ist durch einen Metallblock ersetzt. Diesen Verdampfungsprüfer gibt obige Abbildung wieder.

Die elektrische Beheizung des Metallblockes erfolgt durch eine in den Boden des Blockes eingelassene Heizplatte und durch ein um den Block gelegtes Heizband von zusammen 1 kW Leistungsaufnahme. Die Beheizung läßt sich durch den Vorschaltwiderstand genau regeln. Die Temperatur wird durch Kontaktthermometer und Heizdrahtvakuumschütze konstant gehalten. Zur Aufnahme des geeichten Meßthermometers und des Kontaktthermometers dienen 2 Bohrungen im Block, die beide im gleichen Abstand von der Blockmitte liegen. Die Temperaturübertragung vom Blockmaterial zum Verdampfungstiegel und zu den beiden Thermometern wird durch Woodmetall gesichert. Die Bohrung für das Meßthermometer steht in direkter Verbindung mit der zur Aufnahme des Verdampfungstiegels dienenden Bohrung. In die letztere werden 200 g, in den Stutzen für das Kontaktthermometer 15 g Woodmetall eingefüllt.

Das Unterteil des Verdampfungstiegels hat eine Wandstärke von 2 mm. Die Füllmarke ist in einer Höhe von 35 mm über der inneren Bodenfläche angebracht. Deckel und Gefäß sind durch eine innen liegende, konisch verlaufende Dichtungsfläche gegeneinander abgedichtet. Das Absaugrohr ist durch eine Verschraubung mit dem Deckel verbunden und abgedichtet. Im Deckel befinden sich 3 Eintrittsöffnungen für die Luft von genau 2 mm Durchmesser. Diese Bohrungen sind so ausgeführt, daß eine gleichmäßige Verteilung der eintretenden Luft auf die ganze Oberfläche des Öles gewährleistet wird.

Der Verdampfungstiegel wird durch eine einfache Vorrichtung in der Erhitzungskammer des Blockes zentriert und dort durch 3 Riegel festgehalten. Gegen Wärmeverluste wird der Block durch eine starke Asbestisolierung geschützt. Zum Schließen und Öffnen des Verdampfungstiegels dient ein Stiftschlüssel. Das Gewicht des Blockes beträgt ungefähr 10 kg; er besteht aus Rotguß und ist für die Erhitzung einer Ölprobe konstruiert.

Das Dampfableitungsrohr ist mit dem T-Stück auf der Woulffschen Flasche durch einen 10 cm langen Gummischlauch mit 4 mm I. W. verbunden. Der vom T-Stück zum Manometer führende Schlauch ist 22 cm lang und hat 5 mm I. W. Der waagerechte Schenkel des T-Stückes ist 9 cm lang, der senkrechte 6 cm. In diesem befindet sich 2 cm unter dem waagerechten Schenkel ein Glashahn mit einem Lochdurchmesser von 2 mm. Die I. W. der T-Stückschenkel beträgt 4 mm. Die Öldämpfe können mit einer Wasserstrahl- oder einer Öl-pumpe abgesaugt werden. Bei Benutzung einer Wasserstrahl-pumpe braucht keine Vorsorge zur Kondensierung bzw. Ableitung von in der Woulffschen Flasche nicht niedergeschlagenen Ölnebeln getroffen zu werden.

An diesem Verdampfungsprüfer⁹⁾ wurde folgende Prüfmethode entwickelt:

Man heizt den Ofen innerhalb 25—30 min unter möglichster Herausnahme des Widerstandes (Heraufdrehen der Stellschraube auf „stark“) an, setzt, nachdem das Woodmetall geschmolzen ist, das geeichte Thermometer in den rechten, mit der Bohrung für den Tiegel verbundenen Stutzen und in den linken das Vertexthermometer. Dieses

⁹⁾ Diese Apparatur liefert die Firma Julius Peters, Berlin NW 21, Stromstr. 39.

stellst man mit Hilfe eines Magneten auf 250—251° ein. Wenn das geeichte Thermometer etwa 245° anzeigt, wird der Widerstand durch Herabschrauben auf die bei „schwach“ befindliche Markierungslinie herausgenommen. Inzwischen wählt man 65 g Öl in den Verdampfungstiegel ein, schraubt den Messingdeckel auf, zieht ihn mit dem Stiftschlüssel fest an, setzt den Tiegel ein, wenn das geeichte Thermometer 250—251° anzeigt und legt ihn mit Hilfe der drei Riegel fest. Dann verbindet man das aus dem Deckel herausführende Dampfableitungsrohr durch einen abwärts führenden Gummischlauch mit dem mit Hahn versehenen T-Stück auf der Woulffschen Flasche, welches auf der anderen Seite durch einen aufwärts führenden Gummischlauch mit einem mit gefärbtem Wasser gefüllten Manometer verbunden ist. Nachdem der Hahn am T-Stück geschlossen ist, wird die Pumpe in Tätigkeit gesetzt und durch einen Vakuumschlauch und einen Glashahn mit der Woulffschen Flasche, die zum Auffangen der Oldestillate dient, verbunden. Jetzt öffnet man den T-Stück-Hahn vorsichtig, bis die Wasserspiegel des Manometers 20 mm Differenz anzeigen, und nimmt den Widerstand möglichst heraus (Heraufdrehen der Stellschraube auf „stark“), da die Temperatur durch das Einsetzen der mit Öl gefüllten Tiegel um etwa 10—12° abgesunken ist. Zeigt das geeichte Thermometer etwa 245°, so wird der Widerstand wiederum etwa auf die bei „schwach“ befindliche Markierungslinie herabgeschraubt, und zwar muß der Widerstand so geregelt werden, daß die Versuchstemperatur von 250—251° innerhalb von 5—6 min nach Beginn des Absaugens erreicht ist. Die Versuchsdauer beträgt 1 h, ebenfalls vom Beginn des Absaugens an gerechnet. Dann wird der T-Stück-Hahn geschlossen und der Gummi vom Dampfableitungsrohr gelöst. Darauf schiebt man die drei Riegel beiseite, nimmt den Tiegel aus dem Block, entfernt mit einem mehrfach zusammengelegten Tuch das anhaftende flüssige Woodmetall, wobei der Tiegel stets in senkrechter Lage bleiben muß, kühlt ihn durch Einstellen in Wasser, schraubt den Deckel nach Abtrocknen des Tiegs ab und bringt diesen mit dem Verdampfungsstückstand zur Wägung. Der Verdampfungsverlust wird in Gewichtsprozent auf eine Dezimale angegeben. Die Genauigkeit zwischen zwei Untersuchungen beträgt ± 0,5%.

In dem beschriebenen Verdampfungsprüfer wurden nach der angegebenen Prüfmethode handelsübliche Sommer- und Winterschmieröle für Verbrennungskraftmaschinen geprüft. Es wurden ferner weitere Versuchsreihen bei 40, 80 und 120 mm Wasserspiegeldifferenz am Manometer durchgeführt. Außerdem erstreckten sich einige Versuche über 2 und 3 h. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Kontrollwerte (in Klammern) wurden in einer zweiten Apparatur z. T. von einem anderen Analytiker ermittelt. Die Ergebnisse sind als gut übereinstimmend zu bezeichnen, da die Differenzen zwischen zwei ent-

Tabelle 1. Versuche in Messingtiegen bei 250—251° mit aufgeschraubten Messingdeckeln in der vorgeschlagenen Prüfapparatur:

Art des Öles ^{a)}	I. (W)				II. (W)				III. (W)				IV. (W)		V. (W)		VI. (W)			
	min Unterdruck	20	40	80	120	20	40	80	120	20	40	80	120	20	40	20	40	20	40	
Verdampfungsverl.																				
nach 1 h %	29,7	33,9	42,2	46,1		12,7	15,7	23,1	26,2	11,3	15,5	24,5	33,6		9,8	13,9	18,1	22,0	14,5	19,5
%	(29,3)	(33,6)				(12,4)	(15,8)			(10,6)	(15,2)				(10,2)	(13,6)	(17,4)	(21,6)	(14,3)	(19,8)
nach 2 h %	43,1	46,8	53,0	57,8		20,8	23,8	31,5	37,5	20,1	26,7	35,2	45,8							
%	(46,1)						(24,3)			(19,2)	(25,7)									
nach 3 h %		53,7						31,4				35,4								
%		(53,3)						(31,0)				(35,5)								
Art des Öles	VII. (W)				VIII. (Reg)				IX. (Reg)				X. (S)		XI. (S)		XII. (S)			
min Unterdruck	20	40			20	40			20	40			20	40	20	40	20	40		
Verdampfungsverl.																				
nach 1 h %	26,3	29,2				5,8	7,9			12,5	15,2				11,3	14,2			8,6	9,2
%	(25,8)	(30,1)				(5,5)	(8,0)			(11,7)	(15,5)									
nach 2 h %															18,4	23,5	11,3	14,4	12,3	14,7

^{a)} W = Winteröl, S = Sommeröl, Reg = Regenerat.

sprechenden Werten $\pm 0,5\%$ nicht überschreiten. Die erhaltenen Werte zeigen nicht nur zwischen den Sommer- und Winterölen Unterschiede, sondern auch die Winteröle unter sich sowie die Sommeröle unter sich haben z. T. erheblich voneinander abweichende Verdampfbarkeit.

In Tabelle 2 sind die Viscositäten der Originalöle bei 50° zusammengestellt.

Tabelle 2. Viscosität der Öle bei 50° (im Vogel-Ossag-Apparat ermittelt).

Öl Nr.	$^{\circ}\text{E}$ bei 50° C	Öl Nr.	$^{\circ}\text{E}$ bei 50° C
I (W)	5,93	VII (W)	5,81
II (W)	7,15	VIII (Reg)	11,55
III (W)	6,15	IX (Reg)	9,08
IV (W)	5,38	X (S)	12,63
V (W)	6,56	XI (S)	—
VI (W)	4,93	XII (S)	11,51

Im Anschluß an diese Arbeiten sind Versuche aufgenommen mit dem Ziel, die Beziehungen zwischen den im Verdampfungsprüfer erhaltenen Werten und den im motorischen Betrieb erhaltenen Zahlen für den Ölverbrauch zu finden. Die Versuche erstrecken sich sowohl auf den wassergekühlten und den luftgekühlten Vergasermotor als auch auf den Dieselmotor. Über diese Versuche wird in Kürze berichtet werden.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

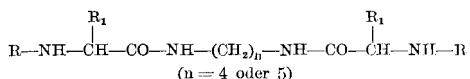
Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung.

Heidelberg, den 4. Mai 1936.

Vorsitzender: R. Kuhn.

Julius v. Braun, Heidelberg: „Basische Stoffwechselprodukte und Tuberkulose.“

Vortr. berichtet zunächst über ältere, zum großen Teil veröffentlichte Untersuchungen¹⁾ an N-alkylsubstituierten decarboxylierten Di-, Tri- und Tetrapeptiden, die ergeben hatten, daß im Gegensatz zu den physiologisch völlig indifferenten N-Methyl- und N-Äthyl-derivaten die N-Propyl- oder höher substituierten Derivate ausgesprochene Krautpfifte sind. Die neuen Versuche erstreckten sich auf Verbindungen mit starker basischem Charakter, z. B. Abkömmlinge von Diaminosäuren. Aus dem decarboxylierten Ornithin und Lysin, dem Putrescin bzw. Cadaverin, wurden durch Kondensation mit Halogensäurehalogeniden und Ersatz des Halogens durch Alkylamine Verbindungen vom Typ



dargestellt. Auch hier erwiesen sich die N-Methyl- und N-Äthyl-derivate als indifferent, während die höheren Homologen, z. B. das Amylderivat, starke Vaguserregung und Krampzfälle auslösen.

Der Pharmakologe Hesse (Breslau), der die Prüfung der erwähnten Verbindungen am Tier durchführte, untersuchte von sich aus auch die Wirkung dieser Stoffe auf das tuberkulöse Kaninchen. Überraschenderweise zeigte sich dabei in einigen Fällen eine Gewebsverdichtung um die Tuberkelherde, die vereinzelt sogar zur Einschmelzung der Herde führte. Da nach Hesses Vorstellungen die Wirkung bei Tuberkulose vielleicht mit der Basizität der Stoffe in Zusammenhang steht, wurden die Versuche auf reine Amine der in Rede stehenden Klasse ausgedehnt. Das hierbei herangezogene Spermin (N,N'-Di- γ -aminopropyl-putrescin) war jedoch vollkommen wirkungslos. Das neben dem Spermin in sehr geringen Mengen in Sperma und Testes vorkommende Spermidin (N-Mono- γ -aminopropyl-putrescin) dagegen erwies sich in der Wirkung auf das tuberkulöse Kaninchen allen anderen geprüften Verbindungen gegenüber als weit überlegen. In diesem muß die eingehendere Prüfung erst zeigen, ob hier auch

¹⁾ v. Braun u. Münch, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 345 [1927]; **62**, 2766 [1929].

Zusammenfassung.

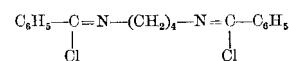
Es wurde eine Reihe in der Literatur beschriebener Methoden zur Feststellung der Verdampfbarkeit von Mineralölen besprochen bzw. nachgeprüft. Da sich keine von ihnen als Laboratoriumsmethode zur Ermittlung der Verdampfbarkeit von Schmierölen für Verbrennungskraftmaschinen eignet, wurde eine neue Methode entwickelt. Hierbei werden 65 g Öl in einem mit aufschraubbarem Deckel verschließbaren Messingtiegel in einem auf 250° elektrisch geheizten Metallblock 1 h erhitzt. Die entstandenen Oldämpfe werden durch einen Luftstrom, der durch drei Bohrungen von 2 mm Durchmesser durch den Tiegeldeckel mit Hilfe einer Wasserstrahl- oder Ölpumpe gesaugt wird, fortgeführt. Der Luftstrom wird so geregelt, daß ein beiderseitig offenes, mit Wasser gefülltes Manometer während des ganzen Versuches 20 mm Wasserspiegeldifferenz anzeigt.

Mit Hilfe dieser Methode wird der Verbraucher in die Lage versetzt, die für eine sparsame Ölbewirtschaftung notwendige Begrenzung der Verdampfbarkeit festzulegen, wobei der Flammepunkt für Öle für Verbrennungsmotoren völlig aus den Lieferbedingungen gestrichen werden kann.

[A. 58.]

ein therapeutisch brauchbares Präparat vorliegt, und die Prüfung am Menschen steht noch aus.

Da Spermidin aus Naturstoffen nur in sehr kleinen Mengen zu gewinnen ist, und die bisher beschriebene Methode zur Synthese²⁾ ebenfalls sehr geringe Ausbeuten ergibt, wurde nach einem gangbareren Verfahren gesucht. Nachdem verschiedene andere theoretisch aussichtsreiche Wege versagt hatten, gelang die Synthese³⁾ auf folgendem Wege: Putrescin wird zum Di-benzoylputrescin benzoiliert. Mit Thionylchlorid wird daraus das Dichlorid



erhalten. Durch Erhitzen bei niedrigen Drucken gelingt es, aus dieser Verbindung nur 1 Mol Benzonitril abzuspalten und nach Verseifung das Cl-(CH₂)₄-NH-CO-C₆H₅ zu gewinnen. Nach Ersatz des Chlors durch die Aminogruppe, eine Reaktion, die am besten in flüssigem Ammoniak durchgeführt wird, wird nach Dudley (l. c.) der γ -Aminopropylrest eingeführt und so das Spermidin in befriedigender Ausbeute erhalten. Die auf dem gleichen Wege dargestellten Homologen, z. B. das Di- ω -aminobutyl-amin, zeigten bei der pharmakologischen Prüfung keine wesentlichen Unterschiede gegenüber dem Spermidin. — Über die normale physiologische Bedeutung des Spermidins wissen wir bisher noch nichts. Es fehlen mikrochemische Erkennungsreaktionen, so daß ein verbreitetes Vorkommen in kleinen Konzentrationen nicht auszuschließen ist. Für die Entstehung von Spermidin in vivo nimmt Vortr. als Hypothese die Reduktion von Putrescyl- β -alanin an, einer Verbindung, die man sich aus Ornithin einerseits und Asparaginsäure andererseits durch Decarboxylierung und Kondensation zum Säureamid entstanden denken kann.

III. Internationaler Kongreß für vergleichende Pathologie

in Athen vom 15. bis 18. April 1936.⁴⁾

S. Adler, Universität Jerusalem: „Die Beziehungen der Leishmaniose beim Hund zu der Kala-Azar-Erkrankung des Menschen.“

Trotz der unwesentlichen Unterschiede in der Pathologie der indischen Kala-Azar und der der Mittelmeerlande bestehen grundlegende epidemiologische Unterschiede. So ist die indische Kala-Azar auf den Menschen beschränkt. Die Parasiten finden sich sehr zahlreich im zirkulierenden Blut.

²⁾ Dudley, Rosenheim u. Starling, Biochemical J. **21**, 97 [1927].

³⁾ Gemeinsam mit Pinkernelle.

⁴⁾ Allgemeines über Veranstaltung und Verlauf des Kongresses vgl. Dtsch. Chemiker **2**, 36 [1936], Beilage zu diesem Heft.