

unsere theoretischen Vorstellungen weitgehend ausgebaut worden. Die Fachwelt muß sich aber immer dankbar bewußt bleiben, daß sie zu einem sehr erheblichen Teil auf den Grundlagen von O. Bauer und E. Heyn weiterbaut, und daß viele Erkenntnisse, die heute zur Selbstverständlichkeit geworden sind, diesen Forschern zu verdanken sind.

O. Bauer war eine Persönlichkeit von seltener Lauterkeit des Charakters, ohne Falsch und Hehl, der jeder krumme Weg verhüttet, ja jeder Gedanke an ihn völlig fremd war.

Das Niedrige, Schlechte prallte an ihm ab, es wagte sich in seiner Gegenwart gar nicht vor. Liebenswürdig, von gewinnenden Verkehrsformen, immer hilfsbereit, ein schlichter Mann der „stolzen Bescheidenheit“, war er überall beliebt und geschätzt. In jedem Kreise, in dem er tätig war, konnte man seinen moralisch klaren, veredelnden Einfluß spüren. Unser dankbares, ehrendes Andenken gehört dem Menschen Bauer nicht weniger als dem Forscher.

[A. 105.]

G. Masiny.

## Grundsätzliche Richtlinien zur Prüfung und Bewertung von Schmiermitteln für Kraftfahrzeuge.

Von Reg.-Rat Dr.-Ing. HAGEMANN, Heereswaffenamt, Berlin.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 49. Hauptversammlung des V.D.Ch. in München am 9. Juli 1936.  
(Eingeg. 20. Juli 1936.)

Die für die Technik wichtigen Schmiermittel werden bekanntlich zurzeit zu einem erheblichen Teil vom Auslande eingeführt. Für die nächsten Jahre wird man mit einer steigenden einheimischen Produktion rechnen können; doch wird man gezwungen sein, auf die verschiedensten Rohstoffe bei der Herstellung zurückzugreifen. Andererseits stellt die Entwicklung der Industrie ständig neuartige und meist höhere Anforderungen an die Schmiermittel. Bei der vielseitigen Verwendung der Schmiermittel ist es nahezu unmöglich, im Zuge der industriellen Entwicklungsarbeiten auf dem Erzeugungs- und auf dem Verwendungsgebiet mit den verschiedensten Versuchsstoffen kostspielige und zeitraubende praktische Erprobungen vorzunehmen. Wirklich brauchbare Prüfmethoden, die eine einwandfreie Beurteilung der Eignung und Brauchbarkeit der verschiedenen Schmiermittel zulassen, stehen der Industrie aber nicht zur Verfügung, ein Mangel, der die industriellen Entwicklungsarbeiten außerordentlich erschwert.

Die heute in Deutschland angewandten Prüf- und Bewertungsverfahren entsprechen keineswegs den Anforderungen. Man hat vielmehr den Eindruck, daß der Chemiker ohne Zusammenhang mit der Praxis, auf Grund einzelner bestimmter, bewährter Schmiermittel, die verschiedenen chemischen und physikalischen Daten ermittelt hat, und daß er ohne Rücksicht darauf, ob diese Daten für die praktische Bewährung eine Aussage zu machen vermögen, Grenzwerte für diese chemischen und physikalischen Daten festgelegt hat. Eine solche Art der Bewertung engt die erzeugende Industrie ein und hilft mit, daß mit wertvollen Rohstoffen Vergeudung getrieben wird und finanzielle und technische unnütze Aufwendungen bei der Herstellung gemacht werden, die die an sich schon begrenzte Wirtschaftlichkeit der einheimischen Erzeugung völlig in Frage stellen kann.

Auch für den Verbraucher ist die sichere Beurteilung der Eignung eines Schmiermittels von erheblichem Wert, da der Verbraucher in die Lage kommt, ohne Rücksicht auf Herkunft und chemische Zusammensetzung, lediglich nach technischen Gesichtspunkten, das geeignete Schmiermittel selbst auszuwählen.

Die Schaffung von brauchbaren Prüfmethoden ist also ein dringendes Bedürfnis. Es ist aber notwendig, daß grundsätzlich andere Wege als bisher bei der Prüfung der Schmiermittel beschritten werden. In Zusammenarbeit mit dem Ingenieur und ausgehend von den praktischen Erfahrungen muß man zuerst die Anforderungen feststellen, die bei den verschiedenen Verwendungen an die Schmiermittel gestellt werden. Mit der Erkenntnis, welche Eigenschaften von wesentlicher und welche von untergeordneter Bedeutung sind, ergibt sich zwangsläufig die Zielsetzung für die Arbeit des Chemikers.

Im folgenden werde ich auf die Schmiermittel, die für Kraftfahrzeuge verwendet werden, näher eingehen und an Hand von praktischen Erfahrungen darlegen, welche Eigenschaften für die Beurteilung von Schmiermitteln ausschlaggebend sind.

Die an Kraftfahrzeugen verwendeten Schmiermittel lassen sich nach ihrer Verwendung in 2 Gruppen einteilen:

1. Schmiermittel für Lager — unterschieden nach Schmiermitteln für hochbelastete Lager, wie Getriebe, Differential- und Schneckenantriebe usw., und nach Schmiermitteln für geringbelastete Lager, wie Radnabe, Wasserpumpe, Federaufhängung, Blattfedern usw.
2. Schmiermittel für den Motor.

Bei meinen Ausführungen gehe ich davon aus, daß, zumindest für die militärischen Kraftfahrzeuge, die Vereinheitlichung der Schmiermittel ein erstrebenswertes Ziel ist und die Schmiermittel — unabhängig von Fahrzeug und von der Jahreszeit — auf höchstens 3 Typen beschränkt sein sollten. Die Bestrebungen des Heereswaffenamtes auf Schaffung von Einheits-Schmiermitteln haben im besonderen Maße zur Voraussetzung, daß die Anforderungen an die Schmiermittel restlos erkannt und festgelegt werden.

### I.

In den letzten Jahren liegt die Entwicklung des Kraftfahrzeugbaues in der Richtung, bei gesteigerten Anforderungen die **Antriebsorgane** am Kraftfahrzeug so leicht und klein wie möglich zu bauen. So sind Getriebe, Differential- und Schneckenantrieb in einer Weise konstruiert worden, daß ständige erhöhte Anforderungen an den Werkstoff und an die Schmiermittel gestellt werden müssen. Mit steigenden Flächendrücken sind die Anforderungen an die Schmiermittel hinsichtlich Schmierfähigkeit bei dem teils rollenden, teils gleitenden ineinander greifenden Zahnräder erheblich gewachsen. Die Verwendung von Fett schied damit wegen der mangelnden Tragfähigkeit des Films aus.

Wenn für das Rollen und Gleiten der Zahnräder das Schmiermittel zur Verhütung von Abrieb von Bedeutung ist, so scheint dagegen die sogenannte Pittings-Bildung eine reine Werkstoff-Frage zu sein. M. E. ist bei den starken Druckwechseln die Elastizitätsgrenze des Metalles überschritten, so daß ganze Metallstückchen aus den Zahnlängen herausbrechen; sie dürfte deshalb im wesentlichen den Konstrukteur interessieren.

Die modernen hochbelasteten Kraftübertragungsorgane mit ihren stark wechselnden Drehgeschwindigkeiten erfordern Öle, die eine besonders hohe **Schmierfähigkeit** aufweisen und deren Zusammensetzung erst nach langwierigen praktischen Erprobungen endgültig festgelegt worden ist. Diese Öle, mit ihrer hohen Schmierfähigkeit,

sind jedoch besonders chemisch aktiv, so daß die Korrosion derartiger Öle, insbesondere bei erhöhten Temperaturen, schon stark ausgeprägt ist, wobei ich darauf hinweisen möchte, daß ja zwischen Schmierfähigkeit und Korrosion — chemisch gesprochen zwischen physikalischer Adsorption und chemischer Reaktionsfähigkeit — ein Zusammenhang besteht. Zahlreiche Untersuchungen an den verschiedensten Getriebeölen, die über gleiche Strecken im Gebrauch sind, haben gezeigt, daß die Korrosionsprüfung bei Ölen für hochbelastete Lagerenteile eine sehr wesentliche Rolle spielt.

Durch die rollende Bewegung der Zahnräder werden Schwingungsvorgänge ausgelöst, die die Antriebsorgane beim Gebrauch geräuschvoll machen. Lärmverminderung sollte man durch konstruktive Maßnahmen erzielen, z. B. durch Verwendung von schräg verzahnten Räderpaaren und durch Heranziehen der Wandungen an die Radpaare. Versuche, durch das Schniernmittel eine Geräuschverminde rung zu erzielen, z. B. durch Natronfettzusätze u. dgl. mehr, stellen m. E. nur eine Übergangsnotlösung dar; die Entwicklung der Getriebeöle dürfte durch solche Aufgaben nicht belastet werden.

Die Frage der Viscosität und ihrer Temperaturbeziehung spielt selbstverständlich eine Rolle; sie wird aber gerade bei den Getriebeölen von dem Konstrukteur deswegen besonders hoch bewertet, weil die Viscosität des Öles für die Abdichtung der Lager zusätzlich herangezogen wird. Das bringt für das Anlassen und Anfahren des Fahrzeugs Schwierigkeiten, da die Widerstände durch das kalte, hochviscose Öl erheblich angewachsen sind. Es besteht aber kein Zweifel, daß der Konstrukteur konstruktive Mittel finden kann, Getriebe u. dgl. auch bei Anwendung von gering-viscosem Öl völlig dicht zu machen.

Praktische Erprobungen über Schmierfähigkeit und Einfluß der Viscosität werden zurzeit durchgeführt, derart, daß in Anlehnung an die Arbeiten des Grafen von Soden zwei gehärtete Zahnräderpaare durch Vorspannung der Zwischenwelle hochbelastet werden. Die Temperaturen werden gemessen und der Abrieb im Öl und an den Zahnflanken direkt ermittelt. Bei genügender Schmierung hängt die Temperaturkonstanz im Versuch lediglich von der Viscosität des Öles ab; bei unzureichender Schmierung wird eine Konstanz der Temperatur nicht erreicht, sondern die Temperatur steigt stetig bis zum Festfressen der Zahnflanken.

In den Antriebsorganen rechnet man, wie praktische Versuche gezeigt haben, bei ausreichender Schmierung mit Temperaturen nicht über  $125^{\circ}$  — selbst in den heißen Sommertagen. Es werden deshalb an die Wärmebeständigkeit der Getriebeöle keine allzu hohen Anforderungen gestellt, wie sie etwa an die Schnieröle für den Verbrennungsmotor gestellt werden, auf die ich später noch zurückkommen werde.

Der Stockpunkt spielt eine völlig untergeordnete Rolle bei den Getriebeölen. Die Beziehungen zwischen Stockpunkt, Viscosität und Durchdrehwiderstand werde ich später beim Motorenöl näher darlegen; ich kann jedoch schon vorausschicken, daß der Durchdrehwiderstand völlig unabhängig vom Stockpunktswert ist. Bei den Getriebeölen hat deshalb der Stockpunkt lediglich einen gewissen Wert für das Umfüllen und für das Einfüllen in die Antriebsorgane bei tiefen Außentemperaturen.

Das sogenannte „Schäumen“, das bei manchen Ölen in sehr starkem Maße während des Gebrauchs auftreten kann und bewirkt, daß ein großer Teil des Öles aus den Gehäusen von Getriebe und Differential usw. während des Laufes herausgedrückt wird, hängt nach Untersuchungen von Dr. Brunk von der Anwesenheit kleinstter fester Teilchen im Öl ab, sei es unlöslicher organischer Substanz oder seien

es feinste Staubteilchen, die von außen in das Öl eingedrungen sind. Die wirkliche Ursache ist allerdings noch nicht eindeutig erkannt worden; begünstigt wird das Schäumen durch hohes spezifisches Gewicht des Öles. Die Oberflächenspannung oder die Grenzflächenspannung scheint eine Rolle zu spielen, und das erschwert gerade bei den Getriebeölen das Ausschalten des Schäumes, da ja Bestandteile der Öle von hoher Schmierfähigkeit gleichzeitig eine hohe Grenzflächenspannung besitzen. Selbstverständlich spielt der konstruktive Aufbau der Getriebe eine sehr wesentliche Rolle für das Auftreten dieses Öl-Luft-Schaumes. Je mehr Öl ständig von den Zahnrädern erfaßt und im Gehäuse durchwirbelt wird, um so leichter tritt auch das Schäumen auf. Der Zusammenhang zwischen Schmierfähigkeit, Grenzflächenspannung und Schäumen muß unbedingt aufgeklärt werden, denn diese Frage ist für die Betriebssicherheit der Antriebsorgane sehr wichtig.

Faßt man also die **Anforderungen**, die an Öle für Getriebe und Hinterachsen gestellt werden müssen, kurz zusammen, so sind folgende Eigenschaften für die Bewertung dieser Öle von ausschlaggebender Bedeutung:

1. Schmierfähigkeit und ihre Abhängigkeit von der Temperatur — sie ist wichtig für den Verschleiß der gleitenden Maschinenteile.
2. Viscosität und ihre Temperaturbeziehung — sie ist wichtig bei der Festlegung der Reibungswiderstände, die besonders beim Anlaufen der Maschine sich sehr erheblich auswirken können und bei ausreichender Schmierung den Wärmezustand des Aggregates bestimmen.
3. Korrosion.
4. Wärmebeständigkeit.
5. Ausmaß des Schäumes bzw. Eigenschaften der Öle, die für das Schäumen verantwortlich zu machen sind.

Für geringbelastete Schmierstellen wird heute überwiegend Fett verwandt. Das Fett hat für den Konstrukteur den besonderen Vorzug, daß es gleichzeitig die Schmierstellen nach außen abdichtet und vor dem Eindringen von Schmutz und Wasser schützt. Bei den Fetten muß man berücksichtigen, daß der Aggregatzustand instabil ist und daß die Beschaffenheit eines Fettes nicht nur von der Beschaffenheit der einzelnen Bestandteile, sondern weitestgehend von der Art der Herstellung abhängt. Es besagt also eine Festlegung auf chemische Zusammensetzung nichts für die Eignung eines Fettes.

Die Anforderungen, die an die Fette gestellt werden, sind recht vielseitig. Für die Wasserpumpe z. B. muß ein Fett verwandt werden, das in heißem Wasser nicht völlig aufgelöst wird und dessen Tropfpunkt zumindest über  $100^{\circ}$  liegt. Andererseits verlangen Kugellager z. B. ein Fett von hoher Schmierfähigkeit. Auf Grund der im praktischen Betrieb gewonnenen Erfahrungen müssen für die Beurteilung eines Fettes, z. B. eines Einheitsfettes, das für sämtliche Schmierstellen gleichzeitig verwendet werden soll, folgende Eigenschaften festgelegt werden:

1. Schmierfähigkeit — d. h. die Tragfähigkeit eines Fettfilms im Lager bei bestimmten Drücken, bestimmten Temperaturen und bestimmten Gleitgeschwindigkeiten.
2. Konsistenz — und zwar bei verschiedenen Temperaturen, z. B. von  $-20$  bis  $+80^{\circ}$ . Hier spielt die Bearbeitung des Fettes vor der Bestimmung, und zwar das Durchwalzen eines Fettes, eine sehr große Rolle.

Die Frage der Schmierfähigkeit und Konsistenz der Fette wird heute so untersucht, daß die Fette im Kugellager unter veränderlichem Druck und veränderlicher

Drehzahl geprüft werden, wobei die auftretende Temperatur gemessen wird. Wie bei den Getriebeöl-Prüfungen stellt sich bei ausreichender Schmierung der Temperaturreiharrungszustand in Abhängigkeit von der Konsistenz ein, bei ungenügender Schmierung tritt ein steiler Temperaturanstieg bis zum Fressen der Lagerteile auf.

3. Tropfpunkt — Temperaturgrenze, bis zu der ein Fett noch i. allg. verwendbar ist.
4. Wärme- und Lagerbeständigkeit — wiederum wichtig gerade bei Fetten wegen des instabilen Charakters, so daß es sehr leicht vorkommen kann, daß Fette auch wenn sie aus den gleichen Stoffen hergestellt sind, in der Wärme ganz verschieden schnell in ihre Komponenten zerfallen.
5. Das Auflösungsvermögen gegen Wasser verschiedener Temperaturen, z. B. 20 und 100°, wobei zu berücksichtigen ist, daß Fette Wasser aufnehmen können und nun in ihrer Struktur zerstört werden, so daß sie ihre Aufgabe als Fett nicht mehr erfüllen.
6. Korrosion — und zwar gegen Eisen, Kupfer, Aluminium, wobei man nicht nur die Art des Materials, sondern auch die Oberfläche und die mechanische Beanspruchung des Materials berücksichtigen muß.

## II.

In den Verbrennungsmotoren hat das Schmiermittel neben der Schmierung der Lagerteile die Schmierung der Zylinderlaufbahn und des Kolbens zu übernehmen und Kolben- und Zylinderoberfläche vor heißen Verbrennungsgasen zu schützen. Die letztere Aufgabe hängt natürlich wesentlich von dem Wärmezustand der Motoren ab. Es ist eine wesensfremde Aufgabe und sollte darum weitestgehend durch konstruktive Maßnahmen entbehrlich gemacht werden. Für die Bewertung des Motorenöles spielen also neben der Schmierfähigkeit und ihrer Temperaturbeziehung, der Viscosität und ihrer Temperaturbeziehung, dem Stockpunkt und der Korrosion die Flüchtigkeit, die Beständigkeit gegen Wärme in Anwesenheit von Luft und unter Umständen gleichzeitig von Wasserdampf und die Emulsionsbeständigkeit eine sehr erhebliche Rolle.

Für den Einfluß der Schmierfähigkeit gilt das gleiche, was schon bei den Getriebeölen gesagt worden ist. Hier spielt die Temperaturbeziehung eine wesentlich größere Rolle für die Schmierung der Kolben- und Zylinderlaufbahn, da die Verbrennungsgase das Kolben- und Zylindermaterial als auch das Motorenöl stark erhitzten.

Über den Einfluß der Viscosität beim Motorenöl sind Untersuchungen unternommen worden, um aufzuklären, ob zwischen Viscosität und Durchdrehwiderstand der Motoren Parallelitäten vorhanden sind. Die motorischen Vergleichsversuche unter Messung der Kraft, die notwendig ist zum Durchdrehen des Motors bei bestimmten Temperaturen, haben ergeben, daß diese Kräfte vollkommen parallel zu den wirklichen Kohäsionskräften bei den entsprechenden Temperaturen der Öle liegen, und zwar sind diese wahren Viscositäten der Öle — wie ich sie nennen möchte — auf Grund der *Ubbelohdeschen* Arbeiten errechnet worden, die bekanntlich ergeben haben, daß die logarithmische Viscositätstemperaturkurve eine gerade Linie darstellt und daß die in dem normalen Viscosimeter praktisch erhaltenen Werte von der Geraden abweichen, wenn irgendwelche paraffinischen Kristallausscheidungen eingesetzt haben. Bei dem Ausfließen unter eigenem Druck spielen die Gitterkräfte der Paraffinkristalle eine ganz erhebliche Rolle, während beim Fließen des Öles unter erhöhtem Druck, wie dies ja bei den Antriebsmaschinen der Fall ist, die Gitterkräfte verschwindend gering sind. Es hat sich aus den verschiedensten Versuchen an Motoren in der Kältekammer

immer wieder ergeben, daß die Durchdrehwiderstände von Motoren bei tiefen Temperaturen in dem gleichen Verhältnis bei den verschiedenen Ölen zu den Viscositätswerten liegen, die für die entsprechenden Temperaturen durch Extrapolation aus der *Ubbelohde-Waltherschen* logarithmischen Viscositätstemperaturkurve ermittelt worden sind, während die praktisch ermittelten Viscositätswerte in keiner Beziehung zu den Durchdrehwiderständen liegen.

Auch der Stockpunkt der einzelnen Öle hat für das Anlassen, also für die Kräfte, die im Betrieb zu überwinden sind, keinerlei Bedeutung. Er hat nur insofern eine Bedeutung, als er über das Verhalten des Öles beim Nachfließen unter seiner eigenen Schwere Aussagen zu machen weiß. Z. B. ist beim Motorenöl der Stockpunkt wichtig für das Nachfließen des Öles aus der Ölwanne zur Pumpe. Hoher Stockpunkt bewirkt, daß die Pumpe Luft ansaugt, da das gestockte Öl nicht mehr rechtzeitig nachfließen kann.

Die Flüchtigkeit eines Öles wurde bislang nur durch die Bestimmung des Flammepunktes charakterisiert. Der Flammepunkt kann jedoch nur ein qualitatives Maß für die Flüchtigkeit sein. Über das Ausmaß der Verdampfbarkeit des Öles bei erhöhten Temperaturen, wie sie in der Zylinderlaufbahn auftreten, gibt der Flammepunkt keinerlei Auskunft. Hiervon hängt aber im wesentlichen der Motorenölverbrauch ab.

Auch die Beständigkeit gegen Wärme, in Verbindung mit Sauerstoff, hat man bis jetzt nicht zur Bewertung herangezogen, obwohl sie von ganz besonderer Bedeutung ist. Wenn man das Frischöl auf Hartaspal Gehalt untersucht, so ist damit nicht ausgesagt, wie viele Asphalte und sonstige Alterungsprodukte sich während des Gebrauchs bilden. Und es dürfte ja wohl belanglos sein, ob im Frischöl minimale Mengen von Asphalt vorhanden sind, wenn nach kurzer Zeit im Gebrauch sich das Vielfache an Asphalt bilden kann. Die Frage der Alterungsbeständigkeit ist dadurch schwierig, daß je nach der Art die Alterungsprodukte sich ganz verschieden auswirken können. Einmal können sich Produkte mit hoher Klebkraft bilden, die ein Festsetzen der Kolbenringe verursachen, zum anderen können Alterungsprodukte entstehen, die bei weiterer Einwirkung von Wärme in harten unverbrennlichen Koks übergehen, der sich insbesondere auf dem Kolbenboden und in der oberen Zylinderlaufbahn festsetzt und nun den Wärmeabfluß behindert. Es ist deshalb notwendig, daß mit der Bestimmung des Ausmaßes der Wärmeempfindlichkeit die Art der Alterungsprodukte und ihr physikalisches Verhalten, die Löslichkeit, Klebrigkeits und Koksbildung untersucht und bewertet wird.

Auch die Emulsionsbildung spielt beim Motorenöl insofern eine Rolle, als ständig bei dem wechselnden Betrieb mit dem Eindringen von Verbrennungswasser in das Motorenöl zu rechnen ist, wobei zu beachten ist, daß die Schmierfähigkeit, also die Stabilität des Ölfilms, stark vermindert wird. Wenn grundsätzlich die Öle frei von organischen oder anorganischen Emulsionsbildnern sein sollen, so muß man jedoch berücksichtigen, daß mit steigender Schmierfähigkeit die Neigung zur Emulsionsbildung sich erhöht, so daß bei einer Abgrenzung in der Schmierfähigkeit und der Neigung zur Emulsionsbildung ein Kompromiß in der Praxis geschlossen werden muß.

## III.

Im vorhergehenden ist gezeigt worden, daß eine Reihe von Eigenschaften der Öle für ihre Verwendung von ausschlaggebender Bedeutung ist. Leider gehen die heute angewandten Prüfverfahren auf diese Eigenschaften nur zum Teil ein. Die Richtlinien für Einkauf und Prüfung von Schmiermitteln z. B. fordern Angaben des spezifischen Ge-

wichts, der Viscosität (bei ein oder zwei Temperaturen), des Flammepunktes, der Neutralisationszahl, des Wassergehaltes, des Aschegehaltes, des Hartasphaltes; weiter in bestimmten Fällen Angaben über den Stockpunkt bzw. Tropfpunkt und über die Emulgierbarkeit. Darüber hinaus werden aber die Schmiermittel grundsätzlich nach der chemischen Zusammensetzung und nach der Art der Herstellung eingeteilt. Es wird unterschieden zwischen rein mineralischen Ölen und Ölen mit Fettölzusatz, zwischen Destillaten und Raffinaten. Wie schon gesagt, ist eine derartige Bewertung abzulehnen; diese Eigenschaften bieten nur dann eine Gewähr, daß die Schmiermittel im Betrieb brauchbar sind, wenn grundsätzlich der Typus des Schmiermittels bekannt und gleichgeblieben ist und lediglich eine Kontrolle für Lieferung eines gleichartigen Schmiermittels vorgenommen werden soll. Es ist deshalb notwendig, daß der Chemiker wieder auf die praktischen Anforderungen, die an das Schmiermittel gestellt werden, zurückgeht und nun versucht, diese praktischen Anforderungen, wie ich sie am Beispiel der für Kraftfahrzeuge verwendeten Schmieröle dargelegt habe, durch laboratoriumsmäßige Prüfverfahren zu erfassen. Gleichzeitig sollten praktische Versuche vorgenommen werden, die sofort zeigen, in welchem Verhältnis die mit der Prüfmethode und die bei den praktischen Versuchen erhaltenen Werte liegen.

Prüfmethoden zur Bewertung der Schmierfähigkeit sind Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Die Prüfmaschinen, die den praktischen Verwendungszwecken nachgebildet worden sind, können als Schnellmethode für die Bestimmung der Schmierfähigkeit von Ölen und Fetten nicht in Frage kommen, da die Ermittlung viel zu langwierig und kostspielig ist. Man hat deshalb Lagerprüfmaschinen gebaut und unter Veränderung von Druck, Temperatur und Gleitgeschwindigkeit die Reibungskoeffizienten gemessen oder, wie *Viereg* es macht, die Filmbildung bis zur kleinsten Schichtdicke durch empfindliche elektrische Indicatormethoden ermittelt. Andererseits hat man Messungen der Adsorption, der Oberflächenspannung, der Grenzflächenspannung und die Adsorptionswärme gemessen. Ob man in einer Prüfmaschine direkte Schmierfähigkeitsmessungen vornehmen muß, oder ob es genügt, die physikalische Adsorption bzw. Grenzflächenspannung zu messen, kann zurzeit nicht übersehen werden. Es ist jedoch in E. unbedingt notwendig, daß ein Gerät entwickelt wird, das in einfachster Weise die Schmierfähigkeit und ihre Temperaturbeziehung bestimmt macht. Die Lösung wird zurzeit vom Heereswaffenamt in der Weise versucht, daß man eine bestehende einfache Lagerprüfmaschine dahin umändert, daß bei bestimmten Drucken und Gleitgeschwindigkeiten das Festfressen der Lagerteile nicht durch Temperaturmessungen, sondern mit empfindlichen elektrischen Methoden, wie sie an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgearbeitet worden sind, die Grenzschrägierung festgestellt wird.

Für die Temperaturbeziehung der Viscosität und für die Erfassung des Durchdrehwiderstandes bei Maschinen ist es eine dringende Aufgabe, die auch vom Heereswaffenamt bereits angeregt worden ist, daß ein Viscosimeter geschaffen wird, das gestattet, auch bei tiefen Temperaturen und Ausscheidung von Paraffin, die wirklichen Kohäsionskräfte, also die wahre Viscosität des Öles, unter Ausschluß der Gitterkräfte der Paraffinkristalle zu bestimmen. Solange ein solches Viscosimeter nicht vorhanden ist, wird es notwendig sein, an Hand der *Ubbelohde-Walther*schen logarithmischen Viscositätstemperaturkurven durch Extrapolation die wahre Viscosität des Öles zu ermitteln. Diese Methode bringt aber erhebliche Fehler in der Bestimmung mit sich, da geringste Bestimmungsfehler der beiden Bezugspunkte, die für die Aufstellung der Kurve herangezogen

werden, sich bei der Extrapolation der Tieftemperaturwerte stark auswirken.

Bei dem Stockpunkt wäre es immerhin von Wichtigkeit, daß man die Ölmenge bei der Bestimmung berücksichtigt, denn je größer die Menge, um so tiefer liegt auch i. allg. der Stockpunkt. Es wäre wertvoll, wenn in dieser Hinsicht Versuche unternommen würden, die die Beziehung zwischen Ölmenge und Stockpunkt klarlegten. Derartige Untersuchungen sind ebenfalls vom Heereswaffenamt angeregt worden.

Die U-Rohr-Methode der Reichsbahn stellt m. E. keine brauchbare Lösung dar, um eine Klärung der Beziehungen von Viscosität - Stockpunkt und praktischen Verhalten zu bringen. Stockpunktmessungen legen ja das Fließen der Öle unter eigener Schwere fest. Die Viscositätsmessungen von paraffinischen Ölen müssen dagegen bei tiefen Temperaturen mit viel größeren Drücken durchgeführt werden, als sie bei der U-Rohr-Methode der Reichsbahn angewandt werden.

Eine Prüfungsweise für die Korrosion haben wir in Deutschland noch nicht. Säurezahl, Verseifungszahl, Schwefelgehalt u. dgl. können kein Kriterium für das Ausmaß der Korrosion sein. Auch in diesem Fall müssen Untersuchungen vorgenommen werden, wobei Temperatur, Oberfläche und mechanische Beanspruchung ebenso wie die Art des Materials berücksichtigt werden müssen. Das Heereswaffenamt läßt zurzeit Versuche durchführen, die in Anlehnung an die Korrosionsbestimmung, wie sie *Ford* für Getriebeöle ausgearbeitet hat und wie sie hier vom Heereswaffenamt für die Bestimmung der Korrosion von Diesekraftstoffen vorgeschlagen worden ist, über diese aufgeworfene Frage Klärung herbeiführen soll.

Auch hinsichtlich der Wärmebeständigkeit müssen neue Untersuchungsmethoden entwickelt werden. Es genügt nicht, wenn man das Ausmaß der Alterungsbeständigkeit bei einer bestimmten Temperatur bestimmt, wie es z. B. die meisten, allerdings immer nur vom Auslande vorgeschlagenen Prüfverfahren machen. Z.B. läßt der „Indiana-Test“ über das Ausmaß der Alterung sichere Schlüsse nicht zu, wenn man paraffinische und naphthenische Öle vergleichen will. Die Asphalt-Zeitkurven schneiden sich, und die Klassifizierung der Öle hinsichtlich Alterung hängt davon ab, welche Asphaltmenge für die Messungen der Zeitdauer, in der diese Menge an Asphalt gebildet worden ist, zugrunde gelegt wird.

Es muß also der Einfluß von Temperatur und Sauerstoffkonzentration eingehender studiert werden. Darüber hinaus müssen aber auch über die Art der Alterungsprodukte Feststellungen gemacht werden, inwieweit z. B. klebrige Produkte entstehen, die das Festsitzen der Kolbenringe bewirken, und inwieweit harter, spröder Koks entsteht oder feinpulverige Kohle, die für den Motor unschädlich sind. Das Heereswaffenamt hat die Chemisch-Technische Reichsanstalt veranlaßt, hierüber Untersuchungen anzustellen. Die Versuche sind davon ausgegangen, zuerst einmal die schon vorgeschlagenen Alterungsbestimmungen nachzuprüfen, und zwar an Hand von praktischen Erprobungen der verschiedensten Öle im Dieselmotor mit Erdöl und Braunkohlenteeröl als Kraftstoff und im Vergasermotor mit Benzin und Flüssiggas als Kraftstoff. Des Weiteren werden gerade über die Art der Alterungsprodukte eingehende Untersuchungen ebenfalls bei der Chemisch-Technischen Reichsanstalt angestellt.

Die Flüchtigkeit eines Öles bei erhöhter Temperatur ist auf Anregung des Heereswaffenamtes<sup>1)</sup> von Dr. *Noack* in einer neueren Arbeit zum Gegenstand der Entwicklung eines Prüfverfahrens gemacht worden. Es sind gleichzeitig

<sup>1)</sup> S. diese Ztschr. 49, 385 [1936].

Untersuchungen vorgenommen worden, die noch nicht zum Abschluß gekommen sind, zum Zwecke der Feststellung, inwieweit wirklich Parallelität zwischen Flüchtigkeit — bestimmt im Verdampfungsapparat — und Ölverbrauch im Vergaser- und Dieselmotor vorhanden ist. Die praktischen Versuche sind einmal mit Benzin als Kraftstoff, das andere Mal mit Flüssiggas als Kraftstoff im Vergasermotor vorgenommen worden. Das Flüssiggas ist deswegen verwendet worden, da sich herausgestellt hat, daß durch Benzin oder Dieselkraftstoff ganz erhebliche Mengen leichtsiedender und auch hochviscoser bzw. Rußteilchen zusätzlich in das Motorenöl verschleppt werden, was beim Flüssiggas nicht der Fall ist. Über diese Versuche kann in Kürze abschließend berichtet werden.

Für die Prüfung der Emulgierbarkeit ist eine Methode vorhanden, doch befriedigt sie heute noch nicht völlig hinsichtlich der Reproduzierbarkeit. Es wäre nur zu wünschen, wenn auch diese Methode vervollkommen würde.

Die Bestimmung der Wasserlöslichkeit für Fette ist auf Anregung des Heereswaffenamtes in Bearbeitung; es ist zu hoffen, daß sowohl das Auflösungsvermögen des Wassers als auch die Aufnahme des Wassers in das Fett einer genauen Bestimmung zugänglich gemacht wird.

Auch die Frage der Konsistenzmessungen für Fette hat eine wirkliche Lösung noch nicht gefunden. Eine gute Reproduzierbarkeit ist noch nicht vorhanden. Wichtig sind genaue Festlegungen über die Vorbehandlung des Fettes vor der Konsistenzbestimmung, vielleicht, daß das Fett, nach einem Vorschlage von Dr. von Schröter, bestimmte Zeit in einer Knetmaschine behandelt wird, da es ja auch im Gebrauch einem ähnlichen Prozeß unterworfen wird.

Ich dürfte damit wohl gezeigt haben, daß noch manche Arbeit zu leisten ist. Jedenfalls, und das möchte ich nochmals betonen:

Es besteht ein dringendes Bedürfnis  
für derartige Bewertungsmethoden.

Der Zweck meines Vortrages ist in erster Linie der, die Mitarbeit des Chemikers in der Forschung und in der Technik zu gewinnen. Wenn der Chemiker bei seinen Arbeiten von den praktischen Erfahrungen ausgelöst und sich das Ziel nimmt, den wirklichen Bedürfnissen der Praxis zu helfen, dann wird er auch die ihm gebührende Stellung in der Industrie und der Wirtschaft einnehmen und bestimgenden Einfluß auf die kommende Entwicklung auf dem Schmiermittelgebiet gewinnen.

A. 88.

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Die Bestimmung der Ascorbinsäure (C-Vitamin) nach J. Tillmans durch Titration mit 2.6-Dichlorphenolindophenol.

Von Dr. phil. habil. R. STROHECKER und Dr. R. VAUBEL.

Mitteilung aus dem Universitätsinstitut für Nahrungsmittelchemie zu Frankfurt a. M.

(Eingeg. 16. Juni 1936.)

Schon im Jahre 1927 schlug J. Tillmans<sup>1)</sup> die Titration mit 2.6-Dichlorphenolindophenol vor, um künstlich von natürlichem Citronen- bzw. Orangensaft zu unterscheiden. Aus seinem Vortrag im Jahre 1930<sup>2)</sup> gelit dann hervor, daß zwar 1927 auch schon an eine Identität zwischen dem durch die Titration erfaßten Reduktionsvermögen und dem Vitamin C gedacht wurde, daß es aber noch weiterer Untersuchungen bedurfte, um diese Tatsache sicherzustellen. Erst die „verblüffende Übereinstimmung der Eigenschaften des unbekannten reduzierenden Körpers mit denen des antiskorbutischen Vitamins“, die er und seine Mitarbeiter in langwierigen Arbeiten feststellen konnten, gaben ihm den Rückhalt, um mit dieser Behauptung einer Identität an die Öffentlichkeit treten zu können.

Die Leitreaktion bei allen diesen und allen folgenden Untersuchungen war und blieb die Titration mit 2.6-Dichlorphenolindophenol. Die Ausführungsweise der Titration hat sich naturgemäß fortlaufend in Kleinigkeiten geändert, und die folgenden Zeilen sollen dazu dienen, das Wichtigste über die zurzeit in unserem Institut übliche Arbeitsweise zusammenzufassen. In der Hauptsache handelt es sich dabei um Einzelheiten, die sich im Verlauf der Untersuchungen ergaben, die wir zusammen mit H. Beier<sup>3)</sup>, K. Ensslin<sup>4)</sup> und Th. Harth<sup>5)</sup> ausführten.

#### Herstellung der Auszüge.

Die früher zum quantitativen Erfassen des C-Vitamins von J. Tillmans<sup>6)</sup> vorgeschlagene Behandlung durch Kochen der zu untersuchenden Lebensmittel mit 2—3%iger Schwefel-

säure wurde von uns durch das nachstehend beschriebene Verfahren ersetzt, da die 2—3%ige Schwefelsäure, wenn es sich nicht um frische pflanzliche Lebensmittel handelt, durch Hydrolyse Körper bildet, die ebenfalls den Farbstoff reduzieren, aber natürlich nicht antiskorbutisch wirksam sind.

Das Untersuchungsmaterial muß i. allg. zerkleinert werden, um eine möglichst vollständige Extraktion des Reduktionsvermögens bei der ersten Kochung zu erzielen. Zum Zerkleinern dürfen nur Geräte aus nichtrostendem Stahl benutzt werden, da andernfalls das in Lösung gehende Eisen bei der Titration störend wirken könnte. Ebenso muß jede Verunreinigung mit Kupfer vermieden werden.

Die Menge Untersuchungsmaterial ist nach Möglichkeit so zu bemessen, daß ihr Reduktionsvermögen gegen 2.6-Dichlorphenolindophenol ungefähr  $100 \text{ cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}_{1000}$  Farblösung entspricht. Das Untersuchungsmaterial, je nach dem Gehalt an reduzierendem Stoff schwankend zwischen 1 und 20 g, wird in zerkleinertem Zustand abgewogen, in einen Kolben gebracht und mit  $90 \text{ cm}^3$  stark verdünnter Essigsäure am Rückflußkühler unter Durchleiten von Stickstoff bzw. Kohlensäure 10 min im Kochen erhalten. Meist genügt zur Extraktion eine 0,2%ige Essigsäure, in einzelnen Fällen muß man eine stärkere Essigsäure wählen, und zwar dann, wenn die Farblösung in den ungepufferten fertigen Extrakt nicht deutlich rot einfällt. Nach dem Kochen wird der Kolbeninhalt unter Stickstoff bzw. Kohlensäure rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt, möglichst schnell (an der Luft) durch ein Seidetuch filtriert und gut abgepreßt. Mit der zum Auszug verwendeten Essigsäure füllt man auf  $100 \text{ cm}^3$  auf. Um schließlich noch festzustellen, ob der erste Auszug das Gesamtvermögen quantitativ enthielt, wird aus dem extrahierten Material noch ein zweiter Auszug in gleicher Weise hergestellt.

<sup>1)</sup> Z. Unters. Lebensmittel 54, 33 [1927].

<sup>2)</sup> Ebenda 60, 34 [1930].

<sup>3)</sup> Diss. Frankfurt a. M. 1934.

<sup>4)</sup> Diss. Frankfurt a. M. 1935.

<sup>5)</sup> Diss. Frankfurt a. M. 1935.

<sup>6)</sup> Z. Unters. Lebensmittel 68, 241 [1932].