

## Analytisch-technische Untersuchungen

# Über eine neue genaue Laboratoriumsmethode zur Bestimmung des Verdampfungsverhaltens von Schmierölen

Von Dr. HORST BRÜCKNER, Karlsruhe

Mitteilung aus dem Gasinstitut

Eingeg. 18. April 1937\*)

Ein wesentliches Kennzeichen für die Eignung von thermisch hochbeanspruchten Schmierölen, wie Motorenölen von Verbrennungskraftmaschinen, Heißdampfzylinderölen, aber auch z. B. Oberschmierölen und anderen ist deren Verdampfungsverhalten bei höherer Temperatur.

Bis vor nicht allzulanger Zeit wurde die Verdampfbarkeit derartiger Öle durch die Bestimmung des Flammepunktes durchgeführt. In einem Überblick über die bekannten Methoden hat kürzlich K. Noack<sup>1)</sup> mit Recht darauf hingewiesen, daß diese für den vorliegenden Zweck nicht geeignet sind, und hat einen neuen Verdampfungsprüfer entwickelt, bei dem eine abgemessene Ölmenge von 65 g 1 h bei 250° einem Luftstrom von festgelegter Strömungsgeschwindigkeit ausgesetzt und der bei dieser Temperatur ermittelte Gewichtsverlust als Verdampfbarkeit bezeichnet wird. Dieses Verfahren besitzt gegenüber den älteren wesentliche Vorteile, denn es läßt unter Einbeziehung des Viscositätsverhaltens vor und nach der Verdampfung erkennen, ob eine Kernfraktion oder eine Mischung eines bright stocks mit einem Maschinenöl vorliegt. Auch wurde die praktische Bedeutung der laboratoriumsmäßig ermittelten Verdampfungswerte durch Ölverbrauchsmessungen an Prüfstandmotoren erwiesen. Ferner wurde das Ausmaß der Verdampfung im Laboratorium mit der im Motor vor sich gehenden verglichen — also nicht mit dem Ölverbrauch —, und es zeigte sich hierbei bei 8 Ölen eine gute Übereinstimmung.

Das genaue Verdampfungsverhalten eines Schmieröls läßt sich, wissenschaftlich betrachtet, noch vollkommener erkennen durch Ermittlung der Verdampfbarkeit in dem gesamten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 500°<sup>2)</sup>. Es wird daher im folgenden ein neuartiges Verdampfungsgerät<sup>3)</sup> beschrieben, das allen Anforderungen für die Bestimmung der Verdampfbarkeit gerecht wird, für sämtliche Arten von Schmierölen anwendbar ist und schließlich gleichzeitig den Verdampfungsrückstand ohne Mehrarbeit erhalten läßt.

Das Verdampfungsgerät (Abb. 1) besteht aus einem mit Isolermantel gegen Wärmeabstrahlung geschützten zylindrischen Metall-

\*) Aus besonderen Gründen, auf welche Redaktion und Autor ohne Einfluß waren, konnte dieser Beitrag nicht eher veröffentlicht werden.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 49, 385 [1936], Sonderheft „Die Ansprüche an Schmieröle u. sonstige Schmiermittel“, (Sondertagung der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des VDCh. vom 19. März 1937), und Öl u. Kohle 18, 302 [1937].

<sup>2)</sup> Vgl. auch C. Walther, Öl u. Kohle 11, 324 [1935].

<sup>3)</sup> Im Handel.

blockofen aus Rotguß, Messing oder Kupfer (A) von 30 cm Länge und 8 cm Durchmesser, der in der Achse eine durchgehende Bohrung von 24 mm Durchmesser und dicht daneben parallel dazu bis zur Blockmitte eine engere Bohrung von 12 mm für die Aufnahme des Temperaturmeßgerätes (B) enthält. Ein Blockofen ist aus dem Grund gewählt, um über eine größere Strecke des Ofens die Temperatur gleichmäßig zu halten. Die Heizung erfolgt in der üblichen Weise durch Umwickeln des Zylindermantels (C) mit einem Chromnickelband. In die mittlere Bohrung des Ofens wird ein Rohr (D) aus schwer schmelzbarem Glas oder Quarzglas (42 cm Länge, 22 mm Außendurchmesser, 1 mm Wandstärke) eingesetzt und durch dieses von unten bei a ein mit einem Strömungsmesser eingestellter Stickstoffstrom von 5 l/h, der einer Stahlflasche entnommen wird, durchgeleitet. Etwa 40 cm oberhalb der Oberkante des Ofens wird eine automatische Waage (E) mit einem Meßbereich (F) bis 500 mg angeordnet. Als solche hat sich z. B. eine Spezialwaage Weka I der Vereinigung Göttinger Werke mit einer Unterteilung auf 2 mg, so daß die Ablesegenauigkeit 1 mg beträgt, geeignet erwiesen. An dem Waagebalken (G) wird ein dünner Platindräht befestigt, an den wiederum ein kleiner Platintiegel (H) von zylindrischer Form (25 mm hoch, 10 mm äußerer Durchmesser, 0,2 mm Wandstärke) angehängt wird, der in seiner unteren Hälfte mit ausgeglühter Asbestwolle ausgestopft wird.

In den Platintiegel werden 0,300 g Schmieröl eingewogen, der Tiegel wird in das Innere des oben offenen Quarzrohres eingehängt, daß er sich etwas unterhalb der Blockmitte befindet, und der Stickstoffstrom angestellt. Die Waage wird durch Auflegen von Bleischrot auf die Schale (I) auf einen Ausschlag von etwa 350 mg eingestellt, so daß ein genügender Spielraum bei einer vollkommenen Verdampfung des Öls vorhanden ist. Die Beheizung des Ofens erfolgt für einen Temperaturanstieg von 3°/min, worauf mit Abständen von 5, 2 und schließlich 1 min der Gewichtsverlust an dem Zeiger der Waage abgelesen wird. Die gesamte Durchführung des Versuchs bis zu gleichbleibendem Tiegelgewicht erfordert etwa 2½ h. Anschließend wird der Tiegel nach Herausnehmen und Erkalten wieder gewogen und so der Verdampfungsrückstand gleichzeitig mit ermittelt. Die erforderliche Endtemperatur beträgt etwa 450 bis 550° je nach der Art des Öls.

Zur Untersuchung gelangten zahlreiche verschiedene Schmieröle (Markenöle) von zum Teil verschiedenen Herstellerfirmen.

Zunächst sind in Abb. 2 die Verdampfungskurven von 5 verschiedenen Schmierölen (A bis F) für Kraftfahrzeuge zusammengestellt, von denen mit A bis D Sommeröle, mit E ein Winteröl und mit F ein Schmieröl für Dieselmotoren bezeichnet sind. Abb. 3 zeigt das Verdampfungsverhalten von 6 Spezialschmierölen (G bis M), deren näherer Verwendungszweck in Tab. 1 mit angeführt ist.

Der Verlauf des Verdampfungsverhaltens der verschiedenen Öle hinsichtlich Verdampfungsbeginn, Hauptgebiet der Verdampfung und Verdampfungsrückstand läßt weitgehende Schlüsse über das thermische Verhalten der einzelnen Öle zu.

An Stelle des rein kurvenmäßigen Vergleichs wird ferner für wissenschaftliche Untersuchungen vorgeschlagen, die Öle ähnlich den Kraftstoffen nach einer „Kennziffer“ zu charakterisieren. Zu diesem Zweck werden aus der Verdampfungskurve die 5, 15, 25 usw. bis 95% Verdampfbarkeit entsprechenden Temperaturen abgelesen, addiert und durch 10 dividiert. Die Kennziffer stellt dann das arithmetische Mittel der zehn abgelesenen Temperaturen dar. Neben dieser Kennziffer der mittleren Verdampfungstemperatur ist es ferner oft zweckmäßig, die gesamte Breite des Verdampfungsbereiches zahlenmäßig ausdrücken zu können. Diesem Zweck dient die Fraktionsziffer, die erhalten wird, indem man die Summe der Abweichungen der Verdampfungstemperaturen bei 5,

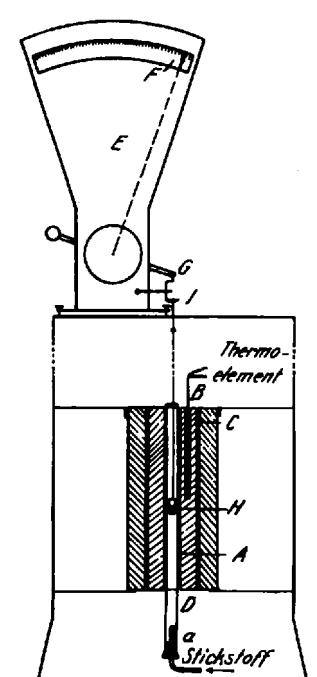


Abb. 1. Verdampfungsgerät.

Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 500°<sup>2)</sup>. Es wird daher im folgenden ein neuartiges Verdampfungsgerät<sup>3)</sup> beschrieben, das allen Anforderungen für die Bestimmung der Verdampfbarkeit gerecht wird, für sämtliche Arten von Schmierölen anwendbar ist und schließlich gleichzeitig den Verdampfungsrückstand ohne Mehrarbeit erhalten läßt.

Das Verdampfungsgerät (Abb. 1) besteht aus einem mit Isolermantel gegen Wärmeabstrahlung geschützten zylindrischen Metall-

\*) Aus besonderen Gründen, auf welche Redaktion und Autor ohne Einfluß waren, konnte dieser Beitrag nicht eher veröffentlicht werden.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 49, 385 [1936], Sonderheft „Die Ansprüche an Schmieröle u. sonstige Schmiermittel“, (Sondertagung der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des VDCh. vom 19. März 1937), und Öl u. Kohle 18, 302 [1937].

<sup>2)</sup> Vgl. auch C. Walther, Öl u. Kohle 11, 324 [1935].

<sup>3)</sup> Im Handel.

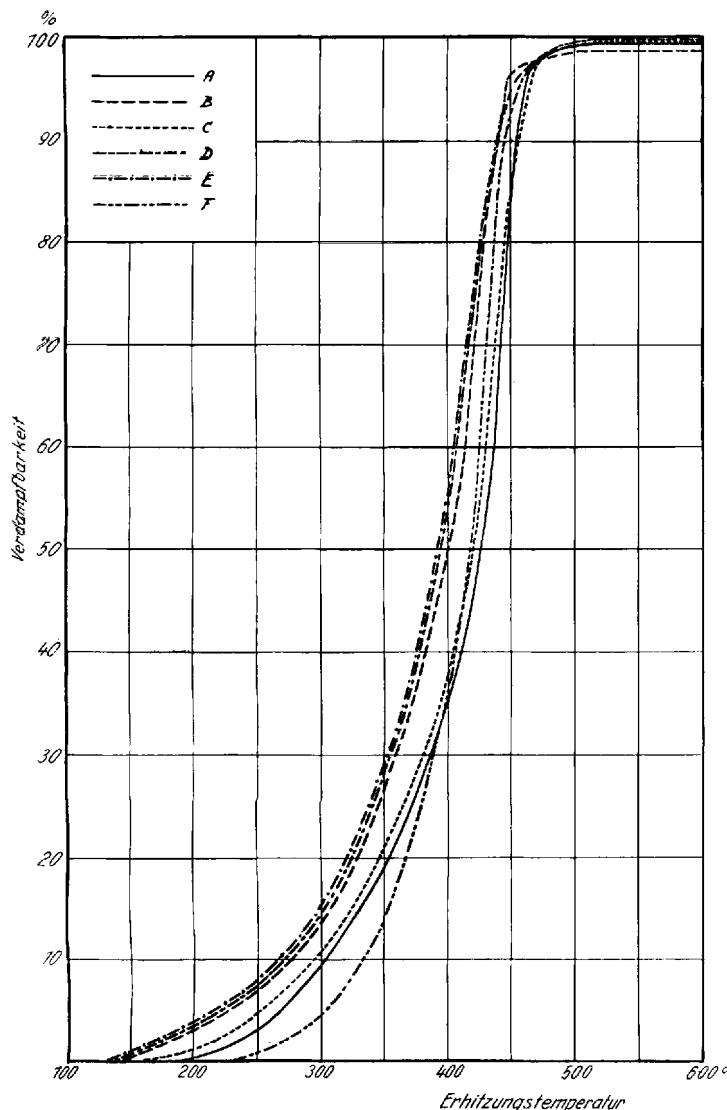


Abb. 2. Verdampfungsverhalten von verschiedenen Schmierölen für Kraftfahrzeuge.

15, 25 usw. bis 95 % von der Kennziffer (mittleren Verdampfungstemperatur) mit 0,2 multipliziert.

Ein Beispiel soll dies näher erläutern:

#### Verdampfbarkeit eines Motorenschmieröls (Sommeröl).

Verdampfbarkeit

5%	— 268°
15%	— 332°
25%	— 370°
35%	— 400°
45%	— 420°
55%	— 432°
65%	— 440°
75%	— 445°
85%	— 450°
95%	— 460°

Kennziffer	32
(Mittlere	2
Verdampfungs-	18
temperatur)	30
	402°

Abweichung von der mittleren Verdampfungstemperatur von 402°

134
70
32
2
18
30
38
43
48
58

Kennziffer: 402

Faktionierungsziffer: 94,6

Die wichtigsten Kennzeichnungen verschiedener untersuchter Öle sind aus Tabelle 1 zu ersehen.

Neben dem zahlenmäßigen Ausdruck der Verdampfbarkeit durch die Kenn- und Fraktionierungsziffer erscheint die Angabe des Beginns der Verdampfung<sup>4)</sup> zweckmäßig. Als solche wird die Temperatur vorgeschlagen, bei der 5 % des Öls verdampft sind; bei einem niedrigeren Prozentgehalt werden die Versuchswerte unsicher.

<sup>4)</sup> Der Beginn der Verdampfung bzw. die Temperatur, bei der 5 % des Öles verdampft sind, ist kein absolut fixierter Punkt, sondern abhängig von der Menge durchgeleiteten Gases und der Schnelligkeit des Erhitzen, die in der Arbeitsvorschrift festgelegt sind.

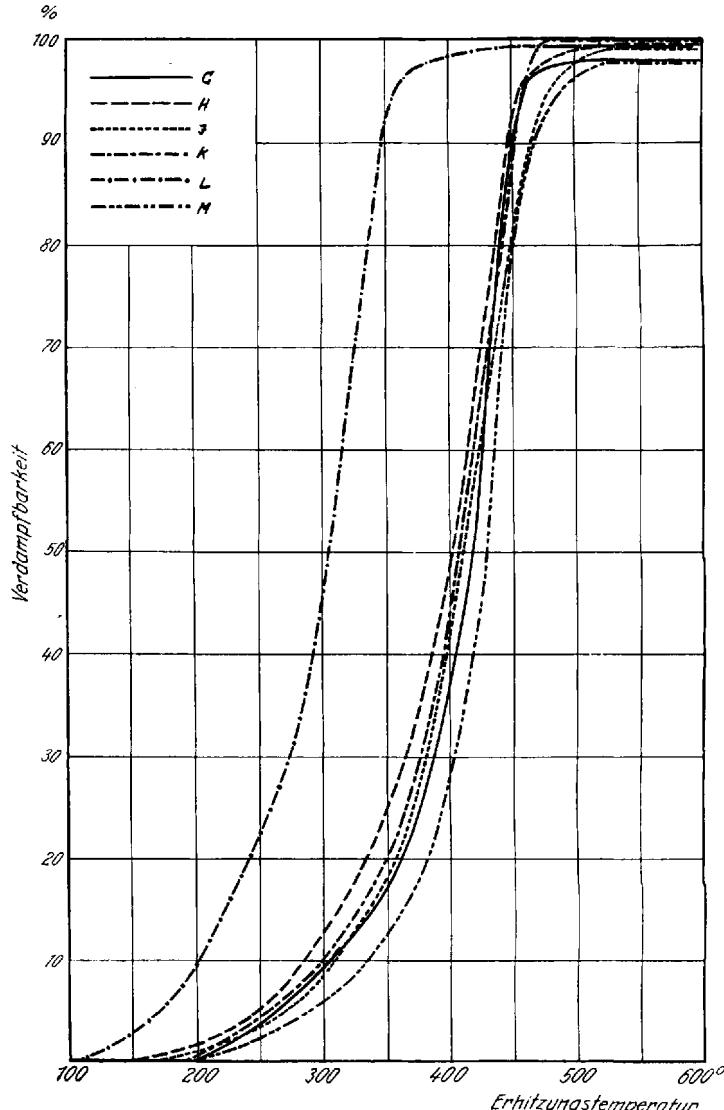


Abb. 3. Verdampfungsverhalten verschiedener Schmieröle.

Tabelle 1.  
Verdampfungsverhalten verschiedener Schmieröle.

Pro- be	Verwendungszweck des Öls (PKW = Personenkraftwagen)	Verdampfungsbeginn (5 % Verdampfung) °C	Kenn- ziffer K.-Z.	Frak- tionie- rungs- ziffer F.-Z.	Nichtver- dampf- barer Rück- stand %
A	Sommeröl für PKW	268	402	94,6	0,7
B	Sommeröl für PKW	226	376	103,6	1,4
C	Sommeröl für PKW	250	395	101,6	0,4
D	Sommeröl für PKW	214	373	116,6	0,3
E	Winteröl für PKW	226	373	105,4	0,5
F	Schmieröl für Dieselmotoren . . . . .	304	400	70,4	0,2
G	Sommeröl für Sportmotoren . . . . .	265	399	86,4	2,0
H	Winteröl für Sportmotoren . . . . .	251	385	98,6	0,3
J	Getriebeöl . . . . .	270	400	92,8	1,0
K	Zweitaktergemischöl . . . . .	260	382	92,4	0,08
L	Oberschmieröl . . . . .	172	291	89,2	0,8
M	Heißdampfzylinderöl . . . . .	290	415	80	2,0

Aus den Untersuchungsergebnissen ist folgendes ersichtlich: Als Proben A—F sind verschiedene gebräuchliche Markenöle, die als normale Schmieröle für Kraftfahrzeugmotoren verwendet werden, aufgeführt. Bei den vier Sommerölen A—D schwankt die Kennziffer (mittlere Siede-

temperatur) um etwa  $30^{\circ}$ , die Temperatur des Verdampfungsbeginns bis zu  $54^{\circ}$ . Die Fraktionierungsziffern unterscheiden sich ebenfalls bis zu 20 %.

Sehr ähnlich ist die Kennziffer (mittleres Verdampfungsverhalten) der Öle A und F, nur deren Siedebereich, der durch die Fraktionierungsziffer ausgedrückt wird, zeigt erhebliche Unterschiede, indem der Verdampfungsbeginn des Öls A um  $36^{\circ}$  tiefer liegt als der von F. Daraus erklärt sich auch die höhere Viscosität des einheitlicher verdampfenden Öls F. Von den Sommerschmierölen A—D besitzt das Öl A, das ein bekanntes Markenöl darstellt und mit dem der Verfasser in mehrjährigem Kraftwagenbetrieb bei starken Beanspruchungen sehr gute Ergebnisse erzielte, die weitaus besten Eigenschaften sowohl in der Höhe der Kennziffer als auch in der Fraktionierungsziffer. Das ungünstigste Verdampfungsverhalten weist Öl D auf, das zudem auch den niedrigsten Siedebeginn besitzt.

Ferner zeigt sich, daß der Siedeverlauf des Sommeröls D dem des Winteröls E nahezu gleichkommt. Die Viscositäten dieser beiden Öle bei  $50^{\circ}$  sind auch kaum verschieden.

Bei den Ölen G—M ist erwartungsgemäß die Kennziffer des Oberschmieröls L sehr klein, die des Heißdampfzylinderöls M außergewöhnlich hoch. Dieses zeichnet sich ferner durch eine niedrige Fraktionierungsziffer aus. Hervorzuheben ist ferner bei dem Zweitaktergemischöl K der geringe Verdampfungsrückstand von nur 0,08 %.

Auf Grund der hier wiedergegebenen und noch zahlreicher weiterer Versuche kann die Beschaffenheit geeigneter Mineralschmieröle hinsichtlich ihrer Verdampfbarkeit wie folgt (Tab. 2) charakterisiert werden. Dabei bleiben die sonstigen Anforderungen über Viscosität, Stockpunkt, Asphaltgehalt usw. unberührt.

Tabelle 2.

Art des Schmieröls	Verdampfungsbeginn (5% Verdampf.) °C	Kennziffer	Fraktionierungsziffer	Nichtverdampfb. Rückstand %
Oberschmieröl . . . . .	160—180	290—320	< 100	1
Sommerschmieröl für Kraftfahrzeugmotoren	250—270	380—410	< 100	1
desgl. Winterschmieröl.	220—250	360—380	< 100	1
Zweitaktergemischöl . . .	240—270	370—390	< 100	0,2
Heißdampfzylinderöl . . .	280—300	400—425	< 80	3

Inwieweit diese Methode Rückschlüsse zuläßt auf den praktischen Fahrbetrieb sowie auf den Prüfstandversuch, konnte durch Versuche dieser Art noch nicht geklärt werden.

### Zusammenfassung.

Es wird eine neue wissenschaftliche Methode zur Bestimmung des Verdampfungsverhaltens von Schmierölen beschrieben. Bei diesem Verfahren wird eine Ölprobe unter festgelegten Versuchsbedingungen und gleichbleibendem Temperaturanstieg bis  $550^{\circ}$  im Stickstoffstrom erhitzt und der Gewichtsverlust mittels einer selbsttätigen Waage bestimmt. Aus der Verdampfungskurve wird die Kennziffer, die die mittlere Verdampfungstemperatur angibt, und die Fraktionierungsziffer, die Aufschluß über den Verdampfungsbereich ergibt, ermittelt. Gleichzeitig erlaubt die Methode die Bestimmung des nicht verdampfbaren Rückstandes. [A. 52.]

## Eine einfache Methode zur potentiometrischen Bestimmung von Chlorid-Bromid-Gemischen

Von Dr.-Ing. HEINZ SCHÜTZA

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Eingeg. 1. Dezember 1937

Die potentiometrische Bestimmung von Cl-Br-Gemischen bietet zwei Schwierigkeiten: Bei Beginn der Titration fällt AgBr aus, das mehr oder minder große Mengen AgCl enthält. Das kann durch  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Zusatz zwar wesentlich verminder, aber nicht behoben werden<sup>1)</sup>. Der Br-Wendepunkt erscheint daher nach dem Br-Äquivalenzpunkt. Ein weiterer Nachteil liegt in der schweren Erfassung des Br-Wendepunktes begründet. Die Silberionenkonzentration liegt am Br-Wendepunkt bei etwa  $10^{-6}$ . Hat man nun ein Gemisch, das an  $\text{Cl}' \frac{1}{100}$  normal ist, so liegt hier die Silberionenkonzentration anfangs bei etwa  $10^{-8}$ , d. h. der Br-Wendepunkt  $10^{-6}$  kann gar nicht erreicht werden, die Kurve biegt bereits vorher bei  $10^{-8}$  in den waagerechten Teil um. Je nach den Konzentrationsverhältnissen wird das Umbiegen früher oder später erfolgen, so daß aus diesem und dem oben erwähnten Grunde eine theoretisch erfassbare Beziehung zwischen Br-Wende- und Äquivalenzpunkt nicht besteht.

Bei der Erfassung des Endpunktes der Titration, dem Cl-Wendepunkt, bestehen dagegen keine Schwierigkeiten. Die Bestimmung des Wendepunktes kann graphisch geschehen, schneller und genauer ist jedoch die rechnerische Ermittlung nach Hahn<sup>2)</sup>.

Zur bequemen Anwendung der potentiometrischen Cl-Br-Trennung erschien es daher wünschenswert, den Br-Äquivalenzpunkt empirisch zu bestimmen. Der Wende-

punkt der Br-Kurve ist schwer zu ermitteln; als leichter erfassbar wurde durch entsprechende Verlängerung der beiden Kurvenäste der untere Knickpunkt der Br-Kurve gewählt, der, mit einem bestimmten Faktor multipliziert, den Äquivalenzpunkt angibt.

Die Anordnung zur Bestimmung des Potentialganges ist folgende: In einem  $600\text{-cm}^3$ -Becherglas befand sich am Boden ein Ag-Blech mit einer Oberfläche von etwa  $2 \times 15 \text{ cm}^2$ , das vor jeder Titration durch Eintauchen in KCN-Lösung und in konz.  $\text{HNO}_3$  gründlich gereinigt wurde. Als Vergleichselektrode diente ein  $15 \text{ cm}$  langes Glasrohr von  $1 \text{ cm}$  Durchmesser, an das unten mittels eines kurzen Schlauchstückes ein poröser, etwa  $4 \text{ cm}$  langer und  $0,8 \text{ cm}$  dicker Tonstopfen angeschlossen war. Gefüllt wurde das Rohr mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung, in der AgCl aufgeschwemmt war. Ein darin eintauchender, zur Vergrößerung der Oberfläche spiralförmig aufgerollter Ag-Draht diente zur Ableitung. Zur Aufbewahrung wurde die Vergleichselektrode mit dem Tonstopfen in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung gestellt. Die Elektroden waren über einen Widerstand von  $10^5 \Omega$  mit einem Lichtzeigerinstrument von Siemens-Halske mit  $11 \Omega$  innerem Widerstand verbunden. Gerührt wurde mit einem Elektromotor. Die Wahl der Elektrode hatte den Vorteil, daß trotz anfangs großer Ausschläge der Br-Wendepunkt im Bereich kurz oberhalb des Nullpunktes lag, während dieser Zeit also kleine Ströme flossen. Der Strom ging dann durch Null durch und nach dem Umpolen konnte der Cl-Wendepunkt bei wachsenden Ausschlägen bestimmt werden.

Es wurden etwa 4 Millimol des Alkalihalogenidgemisches in etwa  $200 \text{ cm}^3$  einer 5%igen  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung titriert. Der Reagenszusatz geschah tropfenweise, in etwa 10 min wurde der Br-Wendepunkt erreicht. In unmittelbarer Nähe des Br-Wendepunktes wurde nach je 2 bzw. 3 Tropfen abgelesen, beim Cl-Wendepunkt nach je 3 Tropfen. Tabelle 1

<sup>1)</sup> E. Müller: Elektrochemische Maßanalyse S. 114ff.

<sup>2)</sup> F. L. Hahn, Z. analyt. Chem. 87, 263 [1932].