universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

Lunge, Georg

Berlin, 1900

Untersuchung der Schmiermittel

urn:nbn:at:at-ubi:2-6887

Untersuchung der Schmiermittel[1]).

Von

Dr. D. Holde.

Als Schmiermittel werden heutzutage bei Maschinen, Transmissionen, Wagenachsen, Dampfcylindern, Turbinen etc. folgende Stoffe bezw. Gruppen von Stoffen benutzt:

A. Mineralschmieröle. Sie bilden das zur Zeit sowohl des billigen Preises als auch grosser technischer Vorzüge wegen beliebteste Schmiermaterial und werden in grossen Mengen aus Russland und Amerika, zum kleinen Theil aus Galizien, bezw. Oesterreich-Ungarn importirt, zum verschwindend kleinen Theil werden sie im Inland aus deutschem Rohöl hergestellt. Grösseren Umfang besitzt im Inland die Fabrikation von Schmierölen aus ausländischen Roh- und Halbfabrikaten.

Je nach dem Verwendungszweck benutzt man theurere helle, d. h raffinirte Oele oder dunkle, z. Th. raffinirte oder gar nicht raffinirte Mineralschmieröle. Derartige Oele bestehen aus den hochsiedenden (über 300° C.) destillirenden Theilen oder den undestillirten dickflüssigen bis salbenartigen Rückständen des Rohpetroleums. Diese allen Mineralschmierölen eigenartige Zusammensetzung bedingt zwei unerlässliche, nach Bedürfniss abzustufende Eigenschaften solcher Oele: die schwere Verdunstbarkeit, sowie dementsprechende Volumenbeständigkeit und geringe Feuergefährlichkeit einerseits und andererseits eine gewisse Zähflüssigkeit, welche das Oel im Gegensatz zu den leichteren Rohpetroleumdestillaten (Benzin, Petroleum, Putzöl) je nach dem Verwendungszweck befähigt, unter den herrschenden Druckverhältnissen noch eine genügende Schichtendicke zwischen den aneinander gleitenden Metallflächen zu bilden.

[1]) Der Abfassung dieses Abschnittes wurde in der Hauptsache des Ref. Buch „Untersuchung der Schmiermittel etc." (Berlin 1897, Verlag von J. Springer) unter Berücksichtigung der neueren Erfahrungen zu Grunde gelegt.

Man kann die Mineralschmieröle je nach der Verwendungsweise in folgende Unterklassen eintheilen:

1. Spindelöle für Spinnereimaschinen, unter sehr geringem Druck gehende leichtflüssige helle Oele vom Flüssigkeitsgrad nach Engler (fe) 5—12 bei 20°, Flammpunkt Pensky-Martens (fp) 160—200° C.

2. Eismaschinen- oder Kompressoröle, leichtflüssig, fe bei 20°=5—7, Erstarrungsgrenze (ep) unter — 20° C. fp Pensky zwischen 140 und 180° C. Diese Oele müssen entsprechend ihrer Verwendungstemperatur (bis — 20° C.) eine sehr tiefliegende Erstarrungsgrenze haben.

3. Leichte Maschinen-, Transmissions-, Motoren- und Dynamoöle, mässig zähflüssig, fe bei 20° C. 13—25, fp Pensky 160 bis 210°.

4. Schwere Transmissions- und Maschinenöle, zähflüssig, fe bei 20° C. 25—45, in einzelnen Fällen bis 60, fp Pensky 160—210°.

Die vorgenannten Gruppen von Oelen sind in der Regel raffinirt und im Reagensglas bräunlichgelb bis braunroth gefärbt, einzelne theurere Oele der Gruppen a — c sind sogar farblos. Minderwerthige schwere Maschinenöle sind im Reagensglas undurchsichtig.

5. Dunkle Eisenbahnwagen- und Lokomotivöle, fe für Sommeröle bei 20° = 45 — 60, für Winteröl 25—45, fp Pensky über 140° C. ep für Sommeröl unter — 5°, für Winteröl unter —15° C. Vorstehende Eigenschaften verlangen die preussischen Staatsbahnen.

6. Dampfcylinderöle, höchstsiedende Destillationsprodukte von sehr dickflüssiger bis salbenartiger Beschaffenheit, die entweder bei Zimmerwärme oder mehrere Grade über 0 zu dünnsalbigen Massen erstarren; fe beträgt bei 50° C. = 23 — 45. Je nachdem sie ganz oder theilweise destillirt oder undestillirt sind, sind sie von braunrother Farbe und durchscheinend oder grünschwarz und undurchsichtig. Bei auffallendem Lichte sind auch die destillirten helleren Oele meist graugrün. Der Flammpunkt liegt je nach der Qualität des Oeles zwischen 220 und 315° C.

B. Fette Oele. Von diesen werden hauptsächlich folgende benutzt: Rohes und raffinirtes Rüböl, Senfsaatöl, Olivenöle (Baumöl), Ricinusöl, Klauenfette und Knochenöle, Spermacetiöl, Talg (zur Stopfbüchsenschmierung bei Dampfcylindern), Palmöl, Wollfett, Thran. Rohes Rüböl wird sehr viel in Mischung mit dunklen Mineralölen zur Schmierung von Lokomotivcylindern benutzt. Olivenöl und Ricinusöl werden auf Dampfschiffen, das Ricinusöl insbesondere in den heissen Regionen verwendet. Wollfett wird erst neuerdings und zwar meist in Mischung mit Mineralöl etc. als Schmiermittel in Anwendung gebracht.

C. Mischungen von fetten Oelen und Mineralölen werden in recht grossem Maassstabe benutzt. In kleinen Mengen (2—12%) sind Zusätze von Klauen- und Knochenfetten zu dickflüssigen Mineralcylinderölen dort beliebt, wo nicht Condensed Dampf benutzt wird.

D. Konsistente Fette, d. i. Aufquellungen von Kalkseifen (evtl. gemischt mit Alkaliseifen) in Mineralölen unter Beimischung von einigen Procenten Wasser. Sie werden in Rücksicht auf Sparsamkeit und bequeme Handhabung der Schmierung hauptsächlich zur Schmierung von Transmissionen, Leerscheiben, Kurbelzapfen etc. benutzt; ihr Fliesspunkt liegt in der Regel zwischen 70 und 80° C.

Geringerwerthige Abarten der konsistenten Fette sind die Wagenfette, welche zur Schmierung von Wagenrädern bei kleineren Fuhrwerken etc. dienen. In ihnen sind öfter neben Kalkseife Steinkohlentheeröl, Harzöl und andere minderwerthige Oele, ferner erhebliche Mengen freier Kalk, Sand, Schwerspath etc. zugegen. Zahnrad-, Treibriemen- und Walzenschmieren, die auch zu den konsistenten Schmieren zu rechnen sind, haben sehr wechselnde Zusammensetzung, s. a. S. 30 „Erdölpeche".

E. Emulgirbare Mineralöle bestehen aus flüssigen Auflösungen von Ammoniak- oder Alkaliseifen in hellen Mineralölen (evtl. unter Alkohol- und Benzinzusatz); sie dienen hauptsächlich zur Schmierung von Werkzeugmaschinen. Ihre Fähigkeit, sich mit grossen Mengen Wasser zu milchigen Flüssigkeiten zu emulgiren, welche ein schnelles Rosten der zu kühlenden Metalltheile verhindern, lässt sie als geeignete Schmiermittel für den genannten Verwendungszweck erscheinen.

Ausser den vorgenannten Hauptgruppen von Schmiermitteln werden noch folgende Specialöle und Fette u. a. benutzt:

F. Kautschuköle, d. i. Auflösungen von geringen Mengen unvulkanisirtem Kautschuk in Mineralölen verschiedener Konsistenz; sie dienen zur Maschinenschmierung, zur Schmierung von Fahrrädern etc.

G. Mischungen von Graphit mit Fetten und Oelen werden zum Schmieren von Fahrradketten, zum Abstellen von Heissläufern bei Lagern und neuerdings auch versuchsweise zum Schmieren bei Dampfcylindern und Lokomotiven (Schiebern) benutzt.

Als Verfälschungsöle etc. kommen bei Schmiermitteln Harzöl, Theeröl, Theer, Harz u. s. w. in Frage.

A. Mineralöle.

I. Aeussere Erscheinungen. Die Beobachtung der Farbe, Durchsicht, des Geruchs, der Konsistenz geben für den geübten Beobachter bereits werthvollen Anhalt für die Beurtheilung, Klassificirung des Ma-

terials und den Gang der Untersuchung. Die genannten Eigenschaften sind daher bei jeder vollständigen Prüfung eines Mineralschmieröls zu ermitteln.

Zur Beobachtung der Farbe, Durchsicht und Fluorescenz genügt es in der Regel, das Oel in ein Reagensglas von 15 mm Weite einige cm hoch aufzufüllen. Im Bedarfsfall giebt man auch die Farbe in 10 cm weiter Schicht an. Für genaue Messungen der Farbe, wie sie von einzelnen Fabriken nicht nur bei Leuchtölen, sondern auch bei Maschinenölen etc. vorgenommen werden, sind Kolorimeter von Stammer etc. zu benutzen (siehe Petroleum S. 16).

Die Farbe variirt bei den Maschinenölen von wasserhell über gelb, röthlichgelb etc. bis blutroth im durchfallenden Licht. Die nicht mit Entscheinungsmitteln (Nitronaphtalin, Anilinfarbstoffen) behandelten hellen Oele zeigen sämmtlich Fluorescenz, welche bei amerikanischen Oelen sich durch stark grasgrünen, bei russischen durch bläulichen Schimmer in dünner Schicht auszeichnet.

Ist man bezüglich des Vorhandenseins der Fluorescenz im Zweifel, so entscheidet die Aufbringung eines Tropfens Oel auf eine Unterlage von schwarzem Glanzpapier; fluorescirende Oele erscheinen hierbei schön blau, entscheinte gelblich, bezw. farblos. Ueber den Nachweis von Entscheinungsmitteln siehe S. 75.

Oele, welche erhebliche Mengen Destillationsrückstände enthalten, also nicht vollständig überdestillirt wurden, sind braun- bis grünschwarz gefärbt und im Reagensglas undurchsichtig. Hierher gehören die billigeren Eisenbahnwagen- und Lokomotivöle, Bergwerks- und sonstige Kleinbahnöle. Fast sämmtliche Maschinenöle sind destillirt, also im Reagensglas durchsichtig. Unter den Dampfcylinderölen finden sich im Reagensglas röthlich durchscheinende Destillate und grün- oder braunschwarze Rückstände von undurchsichtiger Beschaffenheit. Feste Theilchen, welche sich in dünner Schicht bei Cylinderölen zeigen, rühren entweder vonParaffin, Pechtheilchen oder von Erdwachs her. Letzteres wird zur künstlichen Verdickung vereinzelt russischen Cylinderölen beigefügt.

Feine Trübungen in hellen Oelen rühren oft von Wasser her.

Zur Beurtheilung der Konsistenz nach der äusseren Erscheinung kann man folgende Unterschiede festsetzen:

dünnflüssig oder petroleumartig,
wenig zähflüssig oder spindelölartig,
mässig zähflüssig, entsprechend leichten Maschinenölen,
zähflüssig, entsprechend schweren Maschinenölen,
dickflüssig, entsprechend flüssigen Cylinderölen,
salbenartig (dünn- oder dicksalbenartig),

schmalzartig,
butterartig,
talgartig.

Dampfcylinderöle zeigen, in Folge von Bewegung und Temperaturschwankungen vor der Prüfung, öfter bedeutende Schwankungen ihrer Konsistenz; das eine Mal erscheinen sie nicht fliessend, das andere Mal fliessend. Um nun eine thunlichst einheitliche Beurtheilung der Konsistenz zu erzielen, werden diese Oele im 15 mm weiten Reagensglas 3 cm hoch aufgefüllt, 10 Minuten im kochenden Wasserbad erwärmt und dann vor der Prüfung ihrer Konsistenz noch 1 Stunde unter Vermeidung von Bewegung im Wasserbad von 20° C. belassen. Die Prüfung geschieht durch Umdrehen des Probeglases.

Mechanische Verunreinigungen, wie Strohtheilchen, Spundfasern etc., welche man bei hellen Oelen schon in der Probeflasche oder beim Umgiessen erkennt, lassen sich bei dunklen Oelen beim Durchgiessen durch ein feinmaschiges Sieb erkennen. Zu empfehlen ist $^1/_3$ mm Siebmaschenweite. Durch ein solches Sieb sind wenigstens 250 ccm Oel zu giessen.

II. Flüssigkeitsgrad. Die genaue Bestimmung des Flüssigkeitsgrades der Oele erfolgt jetzt nahezu allgemein bei technischen Behörden und in den Mineralölfabriken des In- und Auslandes auf dem Engler'schen Apparat. Die zur Zeit maassgebende Konstruktion dieses Apparates ist aus Fig. 17 und 18 ersichtlich.

Wie die ersten Viskosimeter von Vogel, Colemann, Fischer u. A., so gestattet auch der Engler'sche Apparat nur eine Ordnung der Oele nach ihrer Zähflüssigkeit durch Ermittlung ihrer Ausflusszeiten aus einem engen Röhrchen von vorgeschriebener Weite und Länge unter gleichen Fliessbedingungen, d. h. gleicher Anfangsdruckhöhe und Temperatur[1]). Die mathematisch genaue Vergleichung der absoluten inneren Reibung muss auf besonders hierfür konstruirten komplicirteren Apparaten, wie dem Traube'schen[2]) oder demjenigen von Petroff[3]) erfolgen. Für die Bedürfnisse der Praxis und der zolltarifarischen Unterscheidung hat sich der Engler'sche Apparat als ausreichend erwiesen[4]).

[1]) Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 1885, No. 45, S. 882.

[2]) „Mittheilungen" 1888, Ergänzungsheft III, S. 20.

[3]) Grossmann, Die Schmiermittel, Wiesbaden, Kreidel's Verlag.

[4]) Wischin und Singer empfehlen, den Lamansky-Nobel'schen Apparat an Stelle des Engler'schen einzuführen, indessen ist dieser Empfehlung aus dem oben angedeuteten Grunde und insbesondere wegen der grösseren Einfachheit in der Handhabung des Engler'schen Apparates in der Praxis bisher noch keine weitere Folge gegeben worden. (Chem. Revue 1897, 89 und 243.)

In Fig. 17 zeigt *A* das Ausflussgefäss, welches bis zu den Markenspitzen *c* mit 240 ccm des zu prüfenden Oeles gefüllt wird[1]). Das aus Platin bestehende 20 mm lange, oben 2,9, unten 2,8 mm weite Ausflussröhrchen *a* wird vor der Füllung mit dem hölzernen, durch den Gefässdeckel A_1 geführten Stift *b* verschlossen. *B* ist ein Erwärmungsbad, das nach Bedarf mit Leitungswasser oder hochsiedendem Mineralöl gefüllt wird und zur Regulirung der Temperatur des zu prüfenden Oeles dient. Der Dreifuss *D* trägt den Apparat; an einem der Füsse von *D* ist der zur Erwärmung dienende Kranzbrenner *d* verschiebbar angebracht.

Fig. 17.

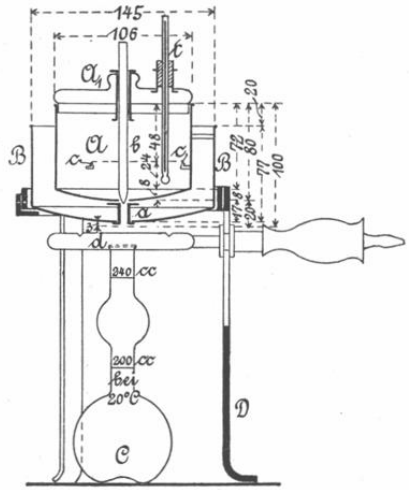
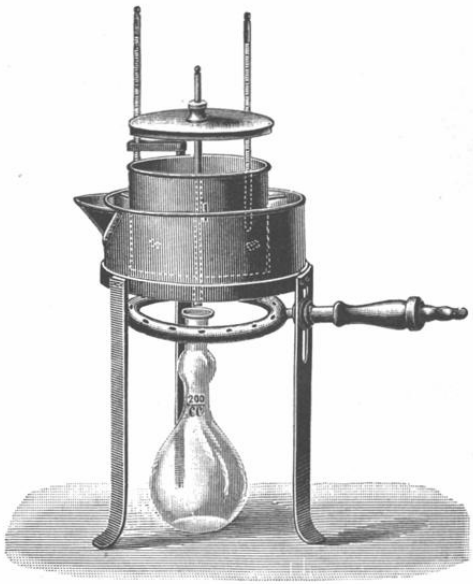


Fig. 18.



Der Messkolben *C*, welcher bei 200 und 240 ccm Marken besitzt, dient zum Auffangen und Messen des ausfliessenden Oeles bezw. Wassers.

Als Flüssigkeitsgrad gilt der Quotient aus der Ausflusszeit von 200 ccm Oel (bei der Versuchstemperatur bestimmt) und der Ausflusszeit von 200 ccm Wasser bei 20° C.

Der Apparat wird mit Aichschein der Grossherzoglich Chemisch-Technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt zu Karlsruhe versehen in den Handel gebracht. Der Aichschein erstreckt sich auf Kontrolle der Abmessungen, der Thermometer und der Ausflusszeit

[1]) Das Gefäss geaichter Apparate ist innen stark vergoldet, um etwaiger Beschädigung durch säurehaltige Oele zu widerstehen.

von 200 ccm Wasser. Es empfiehlt sich jedoch, den letzten Werth von Zeit zu Zeit, etwa alle Jahre, selbst zu kontrolliren[1]). Hierbei ist auf ruhige Wasseroberfläche im Ausflussgefäss vor Beginn des Laufenlassens, sorgfältig von Fett befreite Oberfläche und gehörige Benetzung des Platinröhrchens zu achten, da sonst die Ergebnisse leicht zu hoch ausfallen. Bei normaler Beschaffenheit des Apparates muss die Ausflusszeit zwischen 50 und 52 Sekunden liegen.

a) Bestimmung der Ausflusszeit von Oelen. Helle Oele, bei denen man die oben erwähnten mechanischen Verunreinigungen bemerkt, und undurchsichtige Oele werden vor den Versuchen stets durch ein feines Drahtsieb von $^1/_3$ mm Maschenweite bei Zimmertemperatur gegossen. Bei Zimmertemperatur nicht fliessende Cylinderöle werden zuvor so weit erwärmt, dass sie bequem durchgegossen werden können. In das Versuchsprotokoll wird ein Vermerk über den Befund an Siebrückständen aufgenommen.

Nach Einfüllung des Oeles in den sorgfältig gereinigten Apparat wird es unter geeigneter Erwärmung durch das Wasserbad auf die Versuchstemperatur gebracht, wobei öfter mit dem Thermometer umgerührt wird. Alsdann lässt man das Oel unter Beobachtung des Chronoskops frei in den untergestellten Messkolben einfliessen und arretirt das Uhrwerk, sobald die Marke 200 am Messkolben erreicht ist. Die Art der Regulirung der Temperatur unter Benutzung des Kranzbrenners während des Versuchs ist Sache der Uebung und dem Belieben des Einzelnen zu überlassen.

Bei höheren Temperaturen hält man das Bad stets um einige Zehntel, nämlich um etwa 0,2° bei 30°, 0,4 bei 40°, um 0,6 bei 50° wärmer, als es der Versuchstemperatur entspricht. Dieser Unterschied steigert sich bis auf etwa 4—5 Grad bei 150°, wobei natürlich aussen ein Oelbad benutzt wird.

Nach Ablesung der Ausflusszeit von 200 ccm Oel lässt man das Oel aus dem Apparat völlig auslaufen, indem man inzwischen schon für den etwaigen nächsten, bei einem höheren Wärmegrade auszuführenden Versuch das Bad entsprechend erwärmt. Sobald das Oel aus dem Apparat nicht mehr austropft, stellt man unter schätztungsweiser Messung des im Apparat zurückgebliebenen Oelvolumens und Beobachtung der ausgeflossenen Oelmenge den Auffüllungsfehler gegenüber der normalen Auffüllungsmenge fest. Hierbei ist noch auf die Veränderung des Volumens Rücksicht zu nehmen, welche das ausfliessende Oel etwa durch Abkühlung erlitten hat[2]). Man bringt alsdann eine Korrektur für die Zeit

[1]) Einzelheiten s. Holde, Untersuchung der Schmiermittel etc. 1897.

[2]) Für je 10° Erwärmung dehnen sich 240 ccm Oel um 1,7 ccm aus.

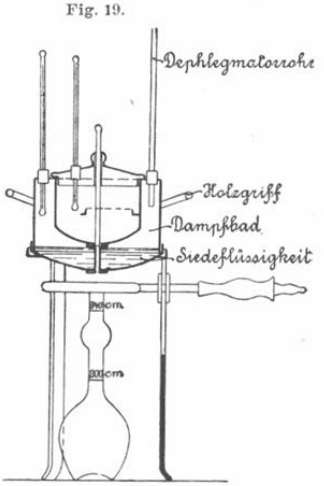
an, welche auf je 5 Minuten Ausflusszeit für 1 ccm Auffüllungsfehler $\pm$ 1 Sekunde beträgt[1]).

Ist die Bestimmung, was meistens genügt, nur bei einem Grad oder bei zwei Wärmegraden gewünscht, so werden für jeden Grad je zwei Bestimmungen ausgeführt, aus welchen das Mittel gebildet wird. Sonst werden in der Regel zwischen 2 Grenztemperaturen 5 Bestimmungen bei geeigneten Punkten ausgeführt. Aus den zu einer Kurve vereinigten Ergebnissen werden die Ausflusszeiten für die gewünschten Wärmegrade entnommen.

Bei Bestimmungen bis zu 50° C. dürfen die Wiederholungsversuche um $\pm$ 0,5%, bei höheren Temperaturen um $\pm$ 1% vom Mittel abweichen.

Der Flüssigkeitsgrad von Maschinenölen, Wagenölen, Transmissionsölen etc. wird in der Regel bei + 20 und + 50° C., derjenige von Dampfcylinderölen bei 50, 100 und 180° C. bestimmt. Für die letztgenannten Bestimmungen kann man ein hartgelöthetes Viskosimeter mit geschlossenem Bad von der nebenan skizzirten Form (Fig. 19) benutzen, bei dem die gewünschte Temperatur durch siedende Flüssigkeiten (Wasser 100°, Anilin 180°, Nitrobenzol 220°) erzeugt wird. In Rücksicht auf die starke Ausdehnung, welche die Oele bei vorstehenden Versuchen im Apparat erleiden, füllt man, entsprechend der oben angegebenen Korrektur für die Ausdehnung, weniger Oel ein und nimmt die genaue Einstellung des Oelvolumens auf die Markenspitze am besten erst vor, nachdem das Oel annähernd die Versuchswärme erlangt hat. Dieses Vorgehen empfiehlt sich für alle Versuche bei höheren Temperaturen.

Fig. 19.



Bei den Schmidt'schen Heissdampfmaschinen werden die Oele sogar Temperaturen bis 320° C. ausgesetzt. Bestimmungen des Flüssigkeits-

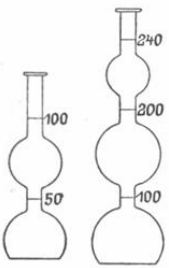
[1]) Bei Apparaten mit sauber gearbeiteten Einfüllspitzen kann man es durch sorgfältiges Einstellen des Oelniveaus und gute Uebung erreichen, dass die eingefüllte Oelmenge nur mit einem Maximalfehler von $\pm$ 2 ccm gegenüber der vorgeschriebenen Auffüllung behaftet ist. Unter dieser Bedingung kann man von der Anbringung der Zeitkorrektur für die Auffüllung absehen, weil die entstandenen Fehler zu gering sind. In anderen Fällen ist aber die Berücksichtigung der oben gekennzeichneten Korrektur nothwendig.

grades bei dieser Temperatur scheitern an der zu starken Verdampfung der Oele und der Schwierigkeit, eine sichere Löthung des Apparates zu erzielen. Abgesehen davon sind aber bei so hohen Temperaturen überhaupt keine praktisch in Frage kommenden Unterschiede in der Viskosität der Oele vorhanden.

b) Abkürzung der Ausflussversuche bei Oelen durch Bestimmung der Ausflusszeit kleinerer Flüssigkeitsvolumina.

1. Bei normaler Anfangsauffüllung von 240 ccm. Einem empfindlichen Mangel der gewöhnlichen Versuchsausführung beim Engler'schen Apparat, der zeitraubenden, bisweilen stundenlang währenden Versuchsdauer kann man dadurch begegnen, dass man beim Ausflussversuch die Ausflusszeit kleinerer Flüssigkeitsvolumina bestimmt und aus derselben die vorgeschriebene Ausflusszeit von 200 ccm berechnet. Es stehen nämlich die Ausflusszeiten kleiner Volumina, z. B. 50 oder 100 ccm, der Oele im Engler'schen Apparat zu der Ausflusszeit der vorgeschriebenen 200 ccm in genau proportionaler Beziehung, vorausgesetzt, dass die Oele nicht zu dünnflüssig sind. Man braucht die Ausflusszeiten von 50 ccm Oel nur mit 5, diejenigen von 100 ccm mit 2,35 zu multipliciren, um die Ausflusszeiten von 200 ccm zu erhalten. Bei zu dünnflüssigen Oelen, ebenso bei Wasser gilt diese gesetzmässige Beziehung nicht mehr, sie hat jedoch nach den bisherigen Ermittlungen für alle Oele, von welchen 200 ccm wenigstens 3 Minuten bei der Versuchswärme fliessen, Gültigkeit und kann aus diesem Grunde zur Abkürzung der Ausflussversuche benutzt werden. Als Messgefässe dienen die nebenstehend abgebildeten Kolben (Fig. 20 und 21).

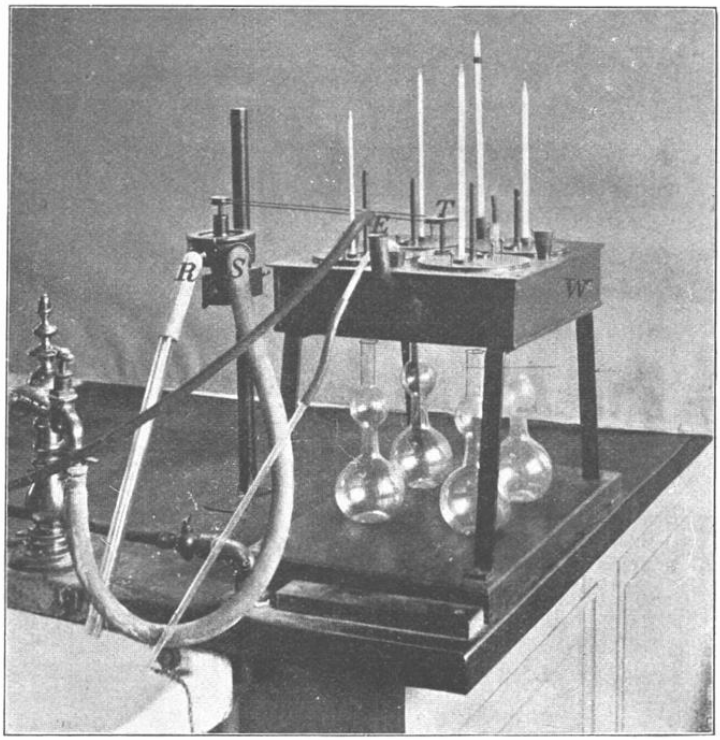
Fig. 20 und 21.



2. Bei kleiner Anfangsauffüllung, z. B. 45 ccm. Nicht immer stehen zur Ausführung der Viskositätsbestimmung so grosse Mengen Oel zur Verfügung, wie sie zur Vornahme der üblichen und wie vorstehend abgekürzten Versuche nach Engler nöthig sind. Dies ist z. B. besonders der Fall, wenn aus Oel- und Fettgemischen das Mineralöl nach Spitz und Hönig (s. „Oele und Fette" zur Prüfung auf seine physikalischen Eigenschaften extrahirt wird. In grösseren Mengen als 40—50 g das Oel zu extrahiren, ist mit recht erheblichen Umständlichkeiten verknüpft, zumal wenn nur wenige Procente des Mineralöls in dem Gemisch vorhanden sind. Auch in solchen Fällen kann man sich der abgekürzten Viskositätsbestimmung bedienen, indem man eine kleinere, vor dem Versuch auf 20° C. erwärmte Oelmenge, z. B. 45 ccm, in den Engler'schen Apparat einfüllt und die Ausflusszeit von 20 ccm Oel unter Verwendung geeigneter Messcylinder bestimmt. Um für diesen Fall die Ausflusszeit von

200 ccm Oel zu berechnen, ist die Fliesszeit von 20 ccm mit 7,24 zu multipliciren. Das Bad des Apparates bringt man zweckmässig vor Einfüllung des Probeöles gleichfalls auf die erforderliche Versuchstemperatur. Statt der Ausflusszeit von 20 ccm und des Auffüllungsvolumens

Fig. 22.



von 45 ccm kann man natürlich auch andere Volumina für die Auffüllung und Bestimmung der Ausflusszeit wählen, nachdem man durch Vergleichsversuche an verschiedenen Oelen die Umrechnungskoeficienten für die Ermittlung der Normalausflusszeit von 200 ccm festgestellt hat[1]).

[1]) Leopold Gans hat z. B. die folgenden Umrechnungskoëfficienten ermittelt (Chem. Revue 1899 S. 221):

Anfangsauffüllung	45	50	60	120
Ausflussmenge	25	40	50	100
Umrechnungskoëfficient für Ausflusszeit von 200 ccm .	5,55	3,62	2,79	1,65

Endlich kann man auch die Ausflusszeiten von kleinen Oelmengen in Büretten oder ähnlichen Gefässen feststellen, nachdem man die Umrechnungskoefficienten für die Bestimmung der Normalzeiten nach Engler durch Vorversuche ermittelt hat.

c) Vierfaches Engler'sches Viskosimeter nach A. Martens. Für gleichzeitige Flüssigkeitgradsbestimmung mehrerer Oele hat sich das in Fig. 6 abgebildete vierfache Viskosimeter von Martens, bei welchem 4 Engler'sche Ausflussgefässe in einem einzigen Wasserbade *W* vereinigt sind, gut bewährt. Bei dieser Anordnung lässt sich die Temperatur des Bades bequem durch das mit Schaufeln versehene, von der Turbine *RS* getriebene Rührwerk *T*, und nöthigenfalls durch Zufliessenlassen von kaltem Wasser bei *E* oder durch Erwärmung des Bades mittelst kleiner Gasflamme bequem und schnell regeln. Ausserdem wird eine erhebliche Zeitersparniss dadurch gewonnen, dass mehrere Oele gleichzeitig neben einander bei gleicher und durch dasselbe Bad geregelter Temperatur geprüft werden können. Die Zeitablesung kann an einer einzigen Uhr erfolgen, indem man die Oele nach einander in Zeitabständen von 10 zu 10 Sekunden ausfliessen lässt und die Anfangszeiten des Fliessens notirt.

Bei 100° C. lassen sich unter schneller Erzielung der vorgeschriebenen Temperatur die Versuche ausführen, wenn man auf eine der Tüllen des Wasserbades ein langes, oben etwas spitz auslaufendes Dephlegmatorrohr aufsetzt, die übrigen Tüllen des Bades verschliesst und das im Bade nur mässig hoch aufgefüllte Wasser beständig im Sieden erhält.

d) Veränderungen des Flüssigkeitsgrades. Der Flüssigkeitsgrad einzelner dunkler Oele, welche feine feste Paraffin- oder Pechtheilchen suspendirt enthalten, kann in Folge von starken Temperaturschwankungen vor dem Versuche Veränderungen bis zu 15% bei gleicher Temperatur zeigen. Diese Veränderungen äussern sich in einer Erniedrigung des Flüssigkeitsgrades bei Zimmerwärme, z. B. 20° C., durch vorangehendes Erhitzen und in einer Erhöhung dieses Flüssigkeitsgrades durch starkes Abkühlen. Sie dürften in einigen Fällen (s. a. S. 49) einerseits in der durch Erhitzen erfolgten Schmelzung und bei kurzem Abkühlen auf Zimmerwärme nicht wieder vollständig stattgehabten Abscheidung der festen Theilchen, andererseits in der durch starkes Abkühlen erfolgten Ausscheidung und beim Erwärmen auf 20 bezw. 15° C. nicht wieder gänzlich erfolgten Schmelzung fester Theilchen ihren Grund haben. Man muss vorstehenden Erscheinungen dadurch Rechnung tragen, dass man Schwankungen von ± 7,5% im Flüssigkeitsgrad dunkler Oele bei Zimmerwärme zulässt oder den Flüssigkeitsgrad nach bestimmt gewählter Vorbehandlung, z. B. unmittelbar nach dem Erhitzen auf 100°, bestimmt.

III. Verhalten in der Kälte. Um das Gefriervermögen der Mineralöle in einwandfreier Weise festzustellen, sind folgende Eigenthümlichkeiten dieser Oele zu beachten:

Werden Mineralöle, während sie aus dem tropfbar flüssigen in den salbenartig festen Zustand übergehen, mehr oder weniger lebhaft bewegt, so kann das Gefrieren in Folge von Zerstörung der gebildeten netzartigen Paraffin- oder Pechausscheidungen wesentlich verzögert werden. Die Abkühlung muss daher bei Mineralölen unter thunlichster Vermeidung von Bewegung erfolgen.

Die Abkühlung auf die in Frage kommende Temperatur muss wenigstens 1 Stunde dauern, da die Abscheidung der festen Paraffintheilchen etc. nicht momentan, sondern langsam vor sich geht.

Durch ein der Abkühlung vorangehendes Erhitzen der Mineralöle auf höhere Wärmegrade kann in Folge molekularer Umlagerungen einzelner Bestandtheile des Oeles oder mechanischer Aenderungen der Ausscheidungen der Paraffin- oder Pechtheile im Oel eine Verschiebung der Gefriergrenze bezw. eine Aenderung des Fliessvermögens bei niedriger Temperatur erfolgen. Solche Aenderungen können auch eintreten, wenn das erhitzte Oel auf Zimmerwärme gebracht und dann wiederholt auf die in Frage kommende Temperatur abgekühlt wird. Schon bei Transporten der Oele, oft auch nur bei längerem Lagern, können so starke Temperaturschwankungen in den Oelen vorkommen, dass einzelne Oele, im ursprünglichen Zustande ohne weitere Behandlung geprüft, zu verschiedenen Zeiten ganz erheblich verschiedenes Fliessvermögen im U-Rohr bei den vorgeschriebenen Prüfungstemperaturen zeigen.

Fig. 23.

Helle Mineralöle können fast völlig klar erscheinen, während sie bereits einen gelatinös starren Zustand angenommen haben.

Bei der Untersuchung handelt es sich nun entweder darum, festzustellen, ob und in welchem Grade das Oel bei einer vorgeschriebenen Temperatur (— 5 oder — 15° C. etc.) flüssige Beschaffenheit zeigt, oder es ist zu ermitteln, bei welcher Temperatur das Oel die ersten Ausscheidungen giebt, und wann es schliesslich aus dem tropfbar flüssigen in den salbenartig festen bis harten Zustand übergeht. Da diese Feststellung ohne ungefähre Kenntniss der Gefriergrenze des Oeles eine Reihe von je einstündigen Abkühlungen auf eine grössere Zahl von Temperaturgraden erfordern würde, so führt man zur ungefähren Orientirung einen rohen Vorversuch aus, indem man nach nebenstehender Skizze (Fig. 23) das Probeöl im Reagensglas in eine Mischung von Eis und Viehsalz bringt und unter zeitweisem Neigen des Glases nach

momentanem Herausnehmen aus der Kältemischung die Konsistenz und äussere Beschaffenheit des Oeles und die Temperatur beobachtet.

Um zur genaueren Untersuchung der Konsistenz für je einen Temperaturgrad eine genügend lange Abkühlung der Oele herbeizuführen, bedient man sich gefrierender Salzlösungen von verschiedener, dem konstant zu haltenden Gefrierpunkt angepasster Zusammensetzung. Diese Lösungen werden durch eine gut verrührte Mischung von ungefähr 1 Theil Viehsalz und 2 Theilen feingestossenem Eis oder Schnee abgekühlt und zum langsamen Gefrieren gebracht.

Nachfolgende Uebersicht zeigt die Zusammensetzung solcher Salzlösungen:

In 100 Theilen Wasser

0°	— 3°	— 4°
0 g Salz, also gewöhnliches Eis.	13 Theile Kalisalpeter.	13 Th. Kalisalpeter 2 Theile Kochsalz.
— 5°	— 8,7°	— 10°
13 Theile Kalisalpeter und 3,3 Theile Kochsalz.	35,8 Theile Chlorbaryum.	22,5 Theile Chlorkalium.
— 14°	— 15 bis — 15,4°	
20 Theile Salmiak.	25 Theile Salmiak.	

Die Ausführung der Versuche erfolgt in nachstehender Weise.

*a) **Einfaches Verfahren im Reagensglas.*** Bei diesem Verfahren, welches für viele praktische Zwecke ausreichend ist, wird nur beobachtet, ob das Oel bei der Versuchstemperatur tropfbar flüssig oder salbenartig bezw. talgartig erstarrt ist. Die benutzte Versuchsvorrichtung ist die von Hofmeister empfohlene[1]). (Fig. 24 und 25.)

Die gefrierende Salzlösung befindet sich im emaillirten 12 cm breiten Topfe *a*, die zur Abkühlung dienende Mischung von Eis und Salz im irdenen mit Filz *c* umwickelten Topf *b*. Die bis zu einer 3 cm hohen Marke mit Oel gefüllten Reagensgläser werden in das Gestell *d e f g* (obere Ansicht, Fig. 25) gebracht. Nach einstündigem Verweilen der Proben in der Salzlösung nimmt man die Gläschen heraus und beobachtet durch Neigen der Röhrchen, ob die Oele noch fliessend oder erstarrt sind. Je nachdem ein in das erstarrte Oel hineingestossener Stab nach $^1/_4$ stündigem Verweilen im Oel beim Hochheben so fest haftet, dass das Reagensglas mit in die Höhe gehoben wird oder nicht, wird

[1]) Mittheilungen aus den Kgl. Technischen Versuchsanstalten zu Berlin 1889 S. 24.

das Oel als dick- oder dünnsalbenartig bei der Versuchstemperatur bezeichnet[1]). Ueberkältung der gefrierenden Salzlösungen, welche sich wie gefrierendes Wasser verhalten, vermeidet man durch Abstossen der gefrorenen Theile von den Wandungen des Topfes und zeitweises Herausnehmen des Topfes aus der Kältemischung. In letzterem Falle verhält sich die Salzlösung wie langsam aufthauendes Eis. Die Temperatur der Salzlösung wird durch ein genaues Thermometer gemessen, welches die Ablesung bezw. Schätzung von Zehntel-Graden gestattet. Auch die Temperatur der äusseren Viehsalz-Eismischung wird von Zeit zu Zeit beobachtet.

Fig. 24.

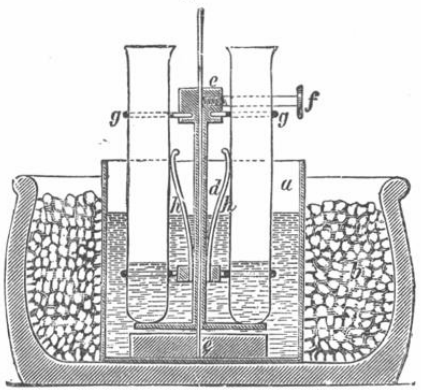
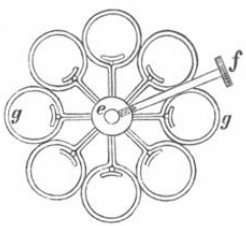


Fig. 25.



Temperaturen von -20^0 bis -21^0 C. erhält man bequem konstant durch Einbringen der oben erwähnten Mischung von fein gestossenem Eis mit reichlichen Mengen Viehsalz in ein aus schlechten Wärmeleitern bestehendes Gefäss, welches seinerseits in einem zweiten ebenfalls mit jener Mischung angefüllten Gefässe steht. Bei einiger Uebung kann man durch schätzungsweise Entnahme der Eis- und Salzmengen bereits die zur Erzeugung von -21^0 C. Temperaturerniedrigung nöthigen Quantitäten ohne Wägung treffen.

Für noch tiefere Temperaturen giebt man in das innere, aus nicht emaillirtem Blech bestehende Gefäss und in das äussere Alkohol und kühlt durch feste Kohlensäure, welche man mittelst Spatel in die beiden Gefässe schaufelt, die zu prüfenden Oele ab; man kann so genügend lange Temperaturen von -25^0, -30^0 u. s. w. konstant erhalten.

b) Zahlenmässige Vergleichung des Fliessvermögens in der Kälte. Zur exakteren Vergleichung des Fliessvermögens der Mineralöle

[1]) Ueber die Erwärmung der Proben vor den Versuchen siehe nachstehend unter b) 1.

in der Kälte, wie sie z. B. für die Werthbeurtheilung der Eisenbahnschmieröle sich als nöthig erwiesen hat, bedient man sich zweckmässig des in Fig. 27—29 abgebildeten Apparates. Dieser Apparat ist auch, von unwesentlichen Abweichungen abgesehen, bei den preussischen Bahnverwaltungen (siehe Fig. 26) für die Prüfung der Mineralöle nach den Lieferungsbedingungen vorgeschrieben.

1. Vorbereitung der Oele zu den Versuchen. Das zu prüfende Oel wird in der Probeflasche gut durchgeschüttelt und durch ein

Fig. 26.

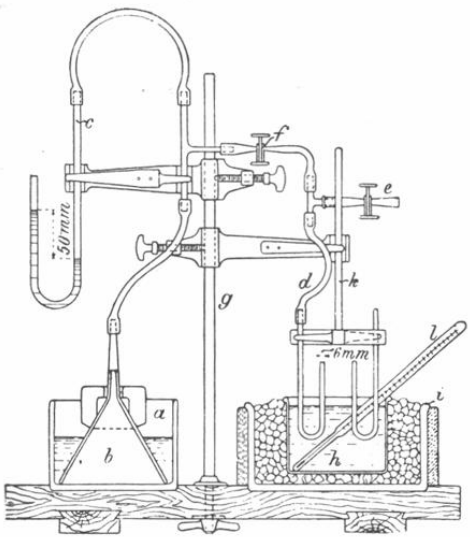
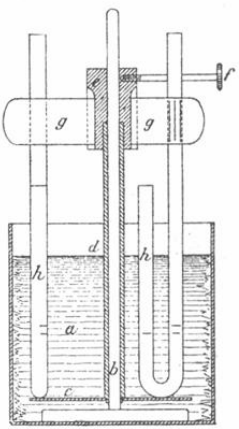
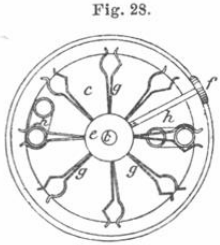


Fig. 27.



$^1/_3$ mm-Maschensieb bei Zimmerwärme gesiebt. Man untersucht, um die Einflüsse von Erhitzung auf das Gefriervermögen mit zu berücksichtigen, zwei unerhitzte Proben und eine 10 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzte Probe. Bei strengen Anforderungen an das Gefriervermögen ist ausserdem noch eine wie vorstehend erhitzte, dann nach 1 stündiger Abkühlung auf den in Frage kommenden Kältegrad wieder auf Zimmerwärme gebrachte Probe zu untersuchen, falls die ersten nicht erhitzten und erhitzten Proben das vorgeschriebene Fliessvermögen gezeigt haben. Das den Versuchen vorangehende Erhitzen der Probe, welches zweckmässig auch bei dem S. 50 beschriebenen einfacheren Verfahren der Kälteprüfung zu erfolgen hat, kann in den Proberöhrchen, d. h. bei dem

Fig. 28.



vorliegenden Apparate in 6 mm weiten U-Röhren *h* (Fig. 27) vorgenommen werden.

2. Die Einbringung der Oele in die U-Röhren geschieht durch kleine Fülltrichter, welche mit Schlauchansatz zum Aufsaugen des Oeles versehen sind.

Die U-Röhren haben in einer Höhe von 3 cm an jedem Schenkel eine Auffüll-0-Marke; bei dem kürzeren Schenkel schliesst sich an diese nach oben hin eine Millimetertheilung an. Die Röhren müssen sorgfältig gearbeitet und frei von auffälligen Einengungen an der Biegungs-

Fig. 29.

stelle sein. Die Weite der geraden Rohrstellen darf gegen die vorgeschriebene Weite von 6 mm höchstens um $\pm$ 0,3 mm abweichen.

Die Einfüllung der Röhrchen, welche über der Nullmarke sorgfältig von etwa anhaftendem Oel durch gerolltes Fliesspapier zu reinigen sind, geschieht in den Gestellen *b g* (Fig. 27). Diese sind neuerdings mit 2 untereinander parallel angeordneten Einspannklemmen versehen, sodass die vertikale Stellung der U-Röhren gesichert ist.

3. Die Abkühlung der Proben geschieht nach ordnungsmässiger Einfüllung des Oeles 1 Stunde lang in den oben beschriebenen Gefrierlösungen. Die Oberfläche der Oelprobe befindet sich hierbei wenigstens

1 cm unter der Oberfläche der Salzlösung. Gegen Ende der Abkühlung wird der Druck im Druckerzeuger hergestellt.

4. Die Einrichtung des Druckerzeugers (Fig. 28). Der oben durch die Schlauchklemme *k* und das Wassermanometer *n* zunächst abgeschlossene Trichter *a* wird, beschwert durch das Gewicht *c*, auf das Wasser im Gefäss *b* gesetzt. Hierdurch entsteht in dem Trichter und dem anschliessenden Luftraum in den Verbindungsschläuchen und Röhren ein der Niveaudifferenz des Wassers im Trichter und ausserhalb des letzteren entsprechender Druck, welcher im Manometer gemessen wird. Die Einstellung des Druckes auf genau 50 mm Wassersäule geschieht durch Zugiessen von Wasser in *b* oder Lüften des Quetschhahnes *k*, wobei Quetschhahn *l* geöffnet ist.

5. Die Prüfung der abgekühlten Proben geschieht wie folgt: Die langen Schenkel der U-Röhren werden, während sich letztere noch im Kältebad befinden, mit dem Druckerzeuger durch die Schläuche und den Zehnwegehahn *e* verbunden; vorher wird der Quetschhahn *l* von dem Schlauch des Zweiwegestücks abgezogen, damit das Zusammenpressen der Luft während des Aufsetzens der Schläuche vermieden wird. Nach vollständiger Herstellung der Verbindungen der U-Röhren mit dem Druckerzeuger werden die nicht benutzten Verbindungsschläuche am Zehnwegehahn durch Glasstäbe, das kurze Schlauchende des Zweiwegstücks durch den Quetschhahn *l* verschlossen. Hierauf lässt man den Druck 1 Minute lang auf die Oele einwirken, indem man unter Beobachtung einer Sekundenuhr den Quetschhahn *k* lüftet. Alsdann wird durch schnelles Abziehen des Quetschhahnes *l* der gewöhnliche Luftdruck in der gesammten Luftleitung hergestellt. Die U-Röhrchen werden aus der Kältelösung herausgezogen; der an der Skala am kürzeren Schenkel beobachtete Aufstieg, welcher auch nach dem Abfliessen des Oeles durch die zurückbleibende Benetzung der Wände zu erkennen ist, giebt das Maass für das Fliessvermögen der Oele.

IV. Verdampfbarkeit und Feuergefährlichkeit. Als am höchsten siedende Destillationsprodukte oder Residuen des Rohpetroleums sollen die Mineralschmieröle erst bei starker Erhitzung verdampfbar sein. Man hat sich daran gewöhnt, den verhältnissmässig einfach zu bestimmenden Grad der Entflammbarkeit dieser Oele als Vergleichsmaassstab für den Grad ihrer Verdampfbarkeit zu wählen und bedient sich hier je nach dem Zweck der Prüfung offener oder geschlossener Prober, deren nähere Beschreibung sich weiter unten findet. Die Qualität und der Preis von Maschinenölen, insbesondere aber die Qualitäten von Dampfcylinderölen werden daher erfahrungsgemäss — ceteris paribus — nach der Höhe der Entflammungspunkte beurtheilt.

Es ist einleuchtend, dass die Höhe des Flammpunktes immer nur

bei hochliegendem Flammpunkt einen sicheren Schluss auf den Grad der Verdampfbarkeit eines Schmieröls gestattet, und dass man daher in Zweifelsfällen entweder einen Destillationsversuch im Engler'schen Kolben zur Ermittlung der Gegenwart von Petroleum oder benzinartigen Oelen oder bei Abwesenheit dieser Oele einen direkten Verdampfungsversuch im offenen Gefäss unter Bestimmung der Verdampfungsmengen anstellt. Die Destillation im Engler'schen Kolben würde für die von leichten Oelen freien Schmieröle nur eine Zersetzung dieser Oele zur Folge haben und daher zwecklos sein. Praktisch werden übrigens die direkten Bestimmungen der Verdampfbarkeit fast nur für Dampfcylinder-, Heissdampfmaschinen- oder Dampfturbinenöle herangezogen. Der auf diesem Industriegebiete herrschende Wetteifer der Fabrikanten, in Rücksicht auf die oft sehr hohen Dampftemperaturen (über 300°) sehr schwer verdampfbare Oele zu liefern, veranlasst, dass man sich mit dem durch die Entflammbarkeit gegebenen Kriterium der Verdampfbarkeit nicht immer begnügt.

Bei Beurtheilung der Verdampfbarkeit der Mineralöle nach ihrem Flammpunkt muss man sich, was leider immer noch nicht zur Genüge beobachtet wird, der oft sehr grossen, weiter unten erörterten Unterschiede bewusst sein, welche ein und dasselbe Oel bei der Prüfung im offnen und geschlossenen Prober ergiebt. Den gleichen Vorbehalt muss man bei Beurtheilung der Feuergefährlichkeit auf Grund der Entflammbarkeit in den verschiedenen Apparaten treffen.

Ausser der Bestimmung des Flammpunktes wird theils zur Charakterisirung der Verdampfbarkeit, theils zur Kennzeichnung des Grades der Feuergefährlichkeit auch die Bestimmung des Brennpunktes d. i. derjenigen Temperatur, bei welcher auf Annäherung einer Zündflamme die Oberfläche ruhig fortbrennt, herangezogen. Dieser Punkt wird sogar von einigen Autoren gegenüber der Flammpunktsprüfung als schärferes Maass für die angeführten Eigenschaften der Schmieröle bezeichnet. Der Verfasser möchte sich indessen, ohne den Werth der Brennpunktsbestimmung bei Beurtheilung besonderer Fälle, insbesondere bei Fragen der Feuergefährlichkeit, zu unterschätzen, der allgemeiner vorherrschenden Auffassung anschliessen, nach welcher in der Regel nur die Bestimmung des Flammpunktes zur Kennzeichnung der Feuergefährlichkeit und Verdampfbarkeit genügt und die Brennpunktsbestimmung ebenso wie die direkte Ermittlung der Verdampfbarkeit nur in den erwähnten besonderen Fällen heranzuziehen ist.

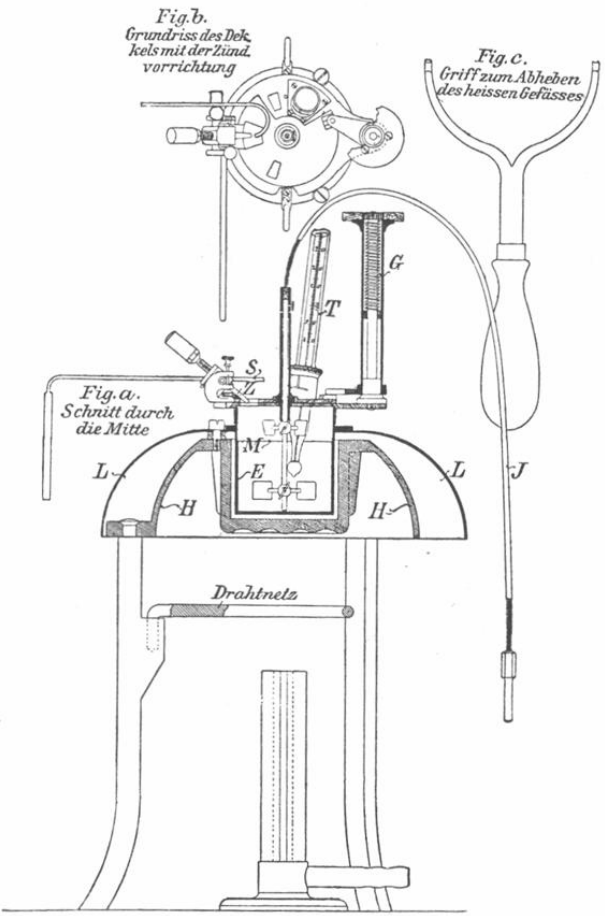
a) Direkte Bestimmung der Verdampfbarkeit. Man erhitzt in einem 6 mm weiten Porzellantiegel von cylindrischer Form 50 g Oel im Sandbad auf die in Frage kommende Temperatur (z. B. bei Cylinderölen 320° C.). Die Erhitzung muss bei allen vergleichenden Versuchen

thunlichst gleichmässig erfolgen, wenn zuverlässige Vergleichszahlen erhalten werden sollen. Nach dem Abkühlen wird der Gewichtsverlust des Oeles bestimmt.

b) Die Flammpunktsbestimmung.

1. Im Pensky-Martens'schen Apparat. Zur Bestimmung der Entflammbarkeit hochsiedender Mineralöle ist der nebenstehend

Fig. 30.



(Querschnitt Fig. 30a, Grundriss des Deckels 30b) abgebildete geschlossene Pensky-Martens'sche Flammpunktsprüfer in der benutzten Form zu empfehlen. Der Apparat, welcher u. a. von der Firma Sommer & Runge, Berlin W., Wilhelmstrasse zu beziehen ist, gestattet ein sicheres und genaues Arbeiten, während bei den offenen Probern sowohl

die gleichmässige und genügende Erhitzung der Oele als auch eine ungestörte Dampfansammlung über der Oberfläche der Oele sehr erschwert, bei einzelnen dieser Apparate überhaupt unmöglich ist. Als Vorzug des Pensky'schen Probers mag ausserdem die durch die Konstruktion desselben bedingte Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den auf dem Abel'schen Prober gewonnenen Resultaten hervorgehoben werden.

Die Ausführung der Versuche hat in folgender Weise zu geschehen:

Das zu prüfende Oel wird im Gefäss *E* bis zu der Marke *M* aufgefüllt[1]) und durch den unter dem Apparat befindlichen Dreibrenner erhitzt. Das Gefäss *E* ruht in dem Eisenkörper *H*, welcher durch den Messingmantel *L* vor zu starker Ausstrahlung der Wärme geschützt wird. Sobald das Oel etwa 100° C. erreicht hat, wird beständig der Handrührer *J* bewegt. Etwa von 120° C. an wird unter fortgesetzter Bewegung des Rührers das durch Gas oder Rüböl gespeiste Zündflämmchen *z* durch Drehung des Griffes *G* zunächst von 2 Grad zu 2 Grad und später, wenn das Zündflämmchen beim Eintauchen grösser erscheint, von Grad zu Grad so lange in den Dampfraum des Gefässes *E* getaucht, bis ein deutliches Aufflammen der Dämpfe in dem dunklen Dampfraum eintritt. Dem Aufflammen folgt zuweilen vollständiges Verlöschen des Zündflämmchens. Kurz nach dem Aufflammen braucht sich dieses beim Wiedereintauchen des Zündflämmchens nicht zu wiederholen, da sich unter Umständen erst durch weiteres Erwärmen neue entflammbare Dampfmengen ansammeln. Zur Beobachtung wählt man am besten einen Platz mit gedämpfter Beleuchtung. Die hierbei am Thermometer *t* abgelesene Temperatur, bei welcher die Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden und die Fehler des Thermometers zu berücksichtigen sind, ist der Flammpunkt des Oels.

Der Temperaturanstieg darf, sorgfältiges Rühren vorausgesetzt, während der Erhitzung auf 120° C. 6—10° C., nahe der Entflammungstemperatur 4—6° C. in 1 Minute betragen. Unter diesen Bedingungen wird einerseits allzu lange Versuchsdauer, andererseits Ueberhitzung des Oeles vermieden.

Sollte schon, was bei Mineralschmierölen selten der Fall ist, bei 120° C. Entflammen eingetreten sein, so muss bei 80° C. mit dem Rühren und bei 100° C. mit dem Eintauchen des Zündflämmchens unter fortgesetzter Bewegung des Rührwerks begonnen werden. Um dem bisweilen eintretenden Verlöschen des Zündflämmchens beim Eintauchen zu

[1]) Diese Marke ist bei den neueren Apparaten um 4 mm tiefer unter dem oberen Rand des Oelgefässes als bei den älteren Apparaten gelegt worden, um das lästige Ueberkriechen der sehr hoch entflammbaren (zwischen 200 und 320° C. Dampfcylinderöle zu vermeiden.

begegnen, ist ein stehendes Sicherheitsflämmchen neben der einzutauchenden Zündflamme angebracht.

Die nach vorstehender Methode erhaltenen Flammpunkte dürfen bei Wiederholungsversuchen mit gleichen Oelen im Allgemeinen um höchstens 3° C. differiren, gewöhnlich liegen die Differenzen zwischen 0° und 2° C. Es genügen in der Regel 2 Wiederholungsversuche, aus denen das Mittel zu nehmen ist; nur wenn die Unterschiede zwischen den Einzelversuchen grösser als 3° sind, ist ein dritter Versuch auszuführen. Wesentlich höher können die Unterschiede in den Wiederholungsversuchen bei Gemischen mit viel fettem Oel oder reinen fetten Oelen ausfallen, weil die Fette beim Erhitzen sich in ungleichmässiger Weise zersetzen und verschiedene Mengen brennbarer Gase bei Wiederholungsversuchen entwickeln können.

Oel, welches einmal zu einem Versuch benutzt worden ist, kann nicht immer als einwandfreies Material für einen Wiederholungsversuch angesehen werden, da sich nach einer Bestimmung der Flammpunkt durch Abgabe von Dämpfen ein wenig erhöht haben kann.

Es empfiehlt sich, die Thermometer zum Pensky'schen Apparat stets so prüfen zu lassen, dass sie während der Prüfung bis zur Hülse, entsprechend ihrer Benutzung in diesem Apparat, in das Temperaturbad eintauchen. Die unter diesen Umständen gemachten Fehlerangaben ersparen alsdann später die jedesmalige Berechnung der Korrektur für den herausragenden Faden.

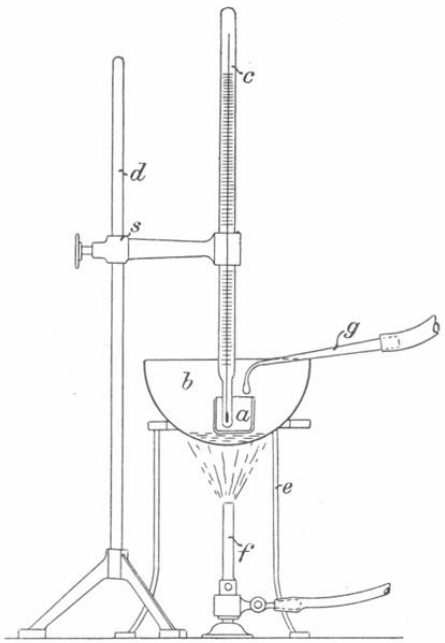
Wasserhaltige Oele können nur dann zur Untersuchung auf dem Pensky'schen Apparat herangezogen werden, wenn sie während der Erhitzung und Prüfung nicht ein häufiges Verlöschen der Zündflamme veranlassen, andernfalls sind sie vor den Versuchen durch Schütteln mit feingestossenem Chlorcalcium und nachheriges Filtriren zu entwässern. Dieses durch den Wasserdampf herbeigeführte Verlöschen ist nicht zu verwechseln mit dem nach dem Aufflammen bei der Entflammungstemperatur öfter stattfindenden Verlöschen.

2. Im Abel'schen Petroleumprober. Es kommt, wenn auch nur ausnahmsweise, vor, dass zu Schmierzwecken benutzte Oele mit Petroleum versetzt sind, bezw. so niedrig entflammen, dass ihre Entflammungstemperatur nicht mehr auf dem Pensky'schen Apparate mit genügender Sicherheit bestimmt werden kann. In diesem Falle bedient man sich des S. 19 abgebildeten Abel'schen Petroleumprobers, dessen Princip auch dem Pensky'schen Apparat zu Grunde gelegt ist. Bezüglich der Handhabung des Abel'schen Apparates muss auf die amtlichen Anweisungen zur Prüfung des Leuchtpetroleums verwiesen werden (siehe S. 19). Indessen kann bei Schmierölprüfungen von der Berücksichtigung des Barometerstandes Abstand genommen werden.

3. Im offenen Tiegel. Die Ermittelung des Flammpunktes im offenen Tiegel, welche gewöhnlich früher unter Erhitzen des letzteren in einem flachen Sandbade vorgenommen wurde, ist heute noch unter Anwendung einiger Modifikationen bei den preussischen Eisenbahnverwaltungen, hauptsächlich wegen der Einfachheit der Versuchsvorrichtung, im Gebrauch. Auch wird die Prüfung von Mineralölen im offenen Tiegel in Mineralölfabriken zur schnellen Betriebskontrole über den Verlauf der Destillation vielfach benutzt.

Nachstehend sind die bei den preussischen Bahnen massgebenden Vorschriften für die Flammpunktsbestimmungen nach dem Wortlaut der Lieferungsbedingungen an der Hand der Skizze (Fig. 31) mitgetheilt.

Fig. 31.



Vorrichtung zur Ermittlung des Entflammungspunktes und Anwendung derselben.

Es ist:

a) ein cylindrischer, glasirter Porzellantiegel von 4 cm Höhe und 4 cm lichtem Durchmesser zur Aufnahme des zu untersuchenden Oeles;

b) eine halbkugelförmige Blechschale von 18 cm Durchmesser, 1,5 cm hoch, mit feinem Sand gefüllt;

c) ein Thermometer für Wärmegrade zwischen 100 und 200° C.;
d) ein Ständer mit Schraubzwinge *s* zum Halten des Thermometers;
e) ein Dreifuss zum Aufsetzen des Sandbades;
f) ein Bunsen'scher Brenner mit Zündflamme, Hahn und Gummischlauch;
g) ein Zündrohr mit Gummischlauch.

Der Porzellantiegel wird bis auf 1 cm vom Rande mit Oel gefüllt und auf den Sand gesetzt, nicht in diesen eingehüllt. Das Thermometer ist so einzuspannen, dass die Quecksilberbirne vollständig vom Oel umspült wird. Die Blechschale schützt die Oeloberfläche während der Prüfung vor nachtheiligen Luftströmungen.

Die Erhitzung ist von 100° C. ab langsam zu bewirken, so dass keine theilweise Ueberhitzung eintreten kann. Hat das Oel den Wärmegrad, bei welchem dasselbe geprüft werden soll, erreicht, so führt man die auf 10 mm Länge eingestellte Flamme des Rohres *g*, indem man dieses auf dem Rande der Blechschale gleiten lässt, langsam und gleichmässig in wagerechter Richtung über den Tiegel *a* in der Ebene seines Randes einmal hin und her[1]), so dass die Flamme sich jedesmal 4 Sekunden über dem Tiegel befindet und von den etwa sich entwickelnden Dämpfen bestrichen wird, ohne dass die Flamme das zu prüfende Oel oder den Rand des Tiegels berührt. Es wird mit dieser Prüfung angefangen, sobald das Oel sich bis auf 120° C. erwärmt hat, und bis zur Erwärmung auf 145° C. von 5 zu 5°, von 145° C. an aufwärts von Grad zu Grad wiederholt. Die Erwärmung soll so lange fortgesetzt werden, bis bei Annäherung des Flämmchens ein vorübergehendes Aufflammen über der Oeloberfläche oder eine durch schwachen Schall wahrnehmbare Verpuffung eintritt.

Der beschriebene Apparat hat ausser den sonstigen Fehlern der offenen Probe noch folgende Mängel:

Wie aus der Anordnung der Erhitzungsvorrichtung des Apparates zu ersehen, gestattet der Apparat nur die Prüfung ganz bestimmter, mässig hoch entflammbarer Oele. Schon gegen 200° C. ist es schwer, den auf dem Sandbade ruhenden Tiegel so zu erhitzen, dass ein stetiger Temperaturanstieg im Oel stattfindet, über 200° C. bleibt das Thermometer gewöhnlich stehen, wenn nicht mit Dreibrenner erhitzt wird. Aber auch mit letzterem Brenner gelingt es nicht, wenn der Tiegel nicht in das Sandbad eingehüllt wird, hoch entflammbare Cylinderöle auf ihre Entflammungstemperatur zu erhitzen.

Abgesehen von der Unmöglichkeit, hohe Temperaturen im Oel zu erzielen, ist es auch bei niedriger entflammbaren Oelen bei Luftzug oft

[1]) Die Flamme selbst soll hierbei vertikal in den Tiegel eintauchen. (Der Ref.)

kaum möglich, den Temperaturanstieg in der vorgeschriebenen Weise zu regeln, d. i. dass er nicht weniger als 2° und nicht mehr als 5° in der Minute beträgt. Ist letztere Bedingung nicht erfüllt, so fallen die erhaltenen Flammpunkte zu hoch oder zu niedrig aus. Daher ist zur Flammpunktsbestimmung im offenen Tiegel immer noch eine Einbettung des letzteren in ein Sandbad nach umstehender Skizze (Fig. 32) vorzuziehen, sofern die Benutzung eines offenen Tiegels überhaupt in Frage kommt und nicht die obige Vorschrift der preussischen Staatsbahnen heranzuziehen ist.

Unterschiede zwischen den im Pensky-Martens'schen Apparat und im offenen Tiegel bestimmten Flammpunkten.

Der Umstand, dass die durch Erwärmung aus den Mineralölen entwickelten Dämpfe bei der Flammpunktsprüfung im offenen Tiegel in weit höherem Grade durch die Luftströmungen von der Oberfläche des Oeles fortgeführt werden, als bei der Prüfung in dem nur vorübergehend wenig geöffneten Pensky-Martens'schen Prober, bewirkt, dass die im offenen Tiegel gefundenen Flammpunkte durchweg höher ausfallen als im Pensky'schen Apparat. Bei normal zusammengesetzten Mineralschmierölen schwanken die Differenzen je nach der Höhe des Entflammungspunktes zwischen 5 und 40°. Bei solchen Oelen aber, welche geringe Mengen leicht flüchtiger, z. B. benzin- bis petroleumartiger Oele enthalten, finden sich weit höhere, unter Umständen mehr als 140° C. betragende Differenzen. Diese Unterschiede rühren daher, dass naturgemäss beim Erhitzen im offenen Gefäss leichtflüchtige Dämpfe eher als im geschlossenen Gefäss von Luftströmungen davongetragen werden, bevor sie sich in einer zur Entzündung nöthigen Menge im Dampfraum über der Oberfläche ansammeln. So kann man beispielsweise den Flammpunkt einzelner im Pensky'schen Apparat bei 180° C., im Tiegel nahe bei 200° C. entflammender Mineralöle durch einen Zusatz von 0,5% Benzin, welcher den Flüssigkeitsgrad um 8% verringert, im Pensky'schen Apparat auf unter 80° C. herabsetzen, während im offenen Tiegel gar keine Veränderung des ursprünglichen Flammpunktes bemerkbar ist. Andere niedriger entflammbare Oele (zwischen 160 und 180° C. im offenen Tiegel) zeigen auch im offenen Tiegel nach Zusatz von 0,5% Benzin starke Herabsetzung der Entflammbarkeit. Es ist nach Vorstehendem jedenfalls einleuchtend, dass Angaben über den Flammpunkt von Schmierölen erst dann richtig bewerthet werden können, wenn der ihnen zu Grunde gelegte Apparat genannt ist.

*c) **Die Brennpunktsbestimmung.*** Diese Bestimmung erfolgt zweckmässig im Anschluss an die Ermittelung des Flammpunktes im

Tiegel (flache Sandbadschale, Fig. 32), indem das Oel stetig bei einem Temperaturanstieg von 3—6° in der Minute bis zum Eintritt des Zündpunktes erhitzt wird. Wichtig ist, dass die Zündflamme der Oberfläche nur momentan (1—2 Sek.) bei jeder Prüfung genähert wird und das Oel selbst nicht berührt, damit nicht durch Ueberhitzung des Oeles zu niedrige Zahlen erhalten werden.

Fig. 32.

d) Die Destillationsprobe und Siedepunktsbestimmung. Diese Bestimmungen kommen bei Mineralschmierölen ausser zum Nachweis von Petroleumdestillaten auch bei Untersuchungen über die Zolltarifirung von Mineralschmierölen in Betracht. Für ersteren Zweck genügt der alte Engler'sche Fraktionskolben (siehe S. 5). Beginnt das Produkt unter 150° C. zu sieden, so ist Leuchtpetroleum zugegen. Die Menge des letzteren lässt sich nur annähernd durch Abdestilliren bis 300° bestimmen.

Die zolltechnische Untersuchung und Tarifirung von Schmierölen, Rohölen etc. auf Grund der Destillationsprobe geschieht mittelst des S. 6 beschriebenen Apparates und nach den daselbst mitgetheilten Anleitungen.

V. Optische Prüfungen.

a) Bestimmung der optischen Drehung. Diese Bestimmung kann von Werth sein zur direkten Auffindung, bezw. Bestätigung einer schon anderweitig festgestellten Verfälschung durch Harzöl, zum Nachweis der Identität verschiedener Proben etc. Zur Ermittelung der optischen Drehung kann jeder, genaues Arbeiten gestattende Polarisationsapparat, z. B. ein Laurent'scher Halbschattenapparat von Schmidt und Haensch, Berlin, benutzt werden. (Siehe Kapitel „Zucker".)

Mineralöle zeigen Drehungen von 0 bis 1,2°,

Harzöle von 30—44° (nach Demski-Morawski bis 50°).

Von fetten Oelen haben nur Sesamöl und Ricinusöl stärkere Drehung, nämlich ersteres + 3,1 bis 9°, letzteres + 40,7 bis 43°.

Von stark gefärbten Oelen, deren breitere Schichten von dem schwachen Natriumlicht nicht hinreichend durchdrungen werden, kann man den Ablenkungswinkel in der Weise bestimmen, dass man die Oele entweder in geeignetem Verhältniss in einem wasserhellen indifferenten Mineralöl oder in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Petroleumbenzin, Benzol etc., löst und den Ablenkungswinkel der so hergestellten Flüssigkeit bestimmt. Die Berechnung der specifischen Drehung des ursprünglichen Oeles $[\alpha]_D$ ergiebt sich nach folgender Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{10^4 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d}.$$

In dieser Formel bedeuten α den abgelesenen Ablenkungswinkel, l die Länge der Flüssigkeitsschicht, d das spec. Gew. der Lösung, p den Procentgehalt an dem zu prüfenden Oel.

b) Brechungskoëfficient. Auch die Bestimmung des Brechungskoëfficienten dient bei der Mineralschmierölprüfung hauptsächlich zur Kennzeichnung von Harzölen in Mineralölen. Man bedient sich hierzu des Abbe'schen Refraktometers, dessen Beschreibung als bekannt vorauszusetzen ist. Die erforderlichen Versuche sind nach der dem Instrument beigegebenen Vorschrift in wenigen Minuten auszuführen.

Hochsiedende Harzöle haben den Brechungskoëfficient 1,530—1,550, Mineralschmieröle 1,490—1,500, Olivenöle 1,469—1,470, Rüböle 1,472 bis 1,474, Klauenfette 1,467—1,470 bei 18° C.

VI. Ausdehnungskoëfficienten und specifisches Gewicht. (Versuchsdetails zur Bestimmung der Ausdehnungskoëfficienten siehe Anhang S. 85.)

Die schweren Maschinenöle und Eisenbahnwagenöle zeigen im Allgemeinen Ausdehnungskoëfficienten von 0,0007—0,00072; bei dickflüssigen dunklen Oelen, welche feine Pech- oder Paraffintheilchen suspendirt enthalten, z. B. auch bei Cylinderölen steigt der Ausdehnungskoëfficient bis 0,00082. Die leichten Oele (Spindelöle etc.) zeigen 0,00072—0,00076 als Ausdehnungskoëfficient. Die Korrektur für das specifische Gewicht kann im Mittel zu 0,00068 pro Grad bei Mineralschmierölen angenommen werden. Die Kenntniss dieser Zahl ist für die Umrechnung der specifischen Gewichte von der Versuchs- auf die Normaltemperatur wichtig. Auch ist die Kenntniss der Ausdehnungskoëfficienten für die Berechnung der Expansionsräume bei Versendung der Oele von Bedeutung.

Die specifischen Gewichte der Oele werden mit den amtlich geaichten Aräometern für schwere Mineralöle bestimmt; es ist darauf zu achten, dass die Instrumente vor der Ablesung $^1/_4$ Stunde im Oel in einem wenigstens 6—7 cm weiten Cylinder, ohne dass sie die Wandungen des letzteren berühren, verweilen. Man liest am oberen Wulstrande des Flüssigkeitsspiegels ab und addirt zu diesen Ablesungen 0,0015 oder 0,0010, je nachdem die Skalentheilung kürzer oder länger ist als 16 cm. Die Umrechnung des gefundenen Gewichts auf die Normaltemperatur (15° C.) geschieht mittelst des oben angegebenen Umrechnungskoëfficienten 0,00068. Als Einheit gilt Wasser von 4° C. Stehen nur kleine Oelmengen zur Verfügung, so benutzt man Pyknometer mit Steigrohr und Thermometer.

Chemische Prüfungen.

VII. Säuregehalt und freies Alkali. In hellen, raffinirten Mineralölen findet sich in der Regel keine freie Säure oder höchstens Spuren derselben bis 0,03 % als SO_3 berechnet, vor. In dunklen Oelen steigt der Säuregehalt bis zu 0,3 %; ausnahmsweise steigt er bis 0,5 %, wenn

Abfallöle mit verarbeitet sind. In der Regel beträgt aber der Säuregehalt der dunklen Oele auch nicht mehr als 0,15%. Da ein etwa vorhandener Säuregehalt bei Mineralschmierölen auf phenolartige und harzartige Körper sowie ev. Naphtenkarbonsäuren zurückzuführen sein dürfte, deren Molekulargewicht schwankend ist, so wählt man als Einheit Schwefelsäureanhydrid oder die Säurezahl. Am meisten eingeführt ist bei Schmierölen die Einheit SO_3.

Von der Raffination herrührende freie Schwefelsäure oder freies Alkali kommen nur ganz ausnahmsweise in Schmierölen vor und werden durch Ausschütteln mit heissem Wasser qualitativ oder quantitativ in bekannter Weise nachgewiesen[1]). Die auf einfacher Titration der ätherisch-alkoholischen Lösungen der Oele oder der alkoholischen Auszüge der Säure beruhenden quantitativen Bestimmungen werden, je nachdem die Lösung des Oeles den Farbenumschlag des Indikators zu beobachten gestattet oder nicht, nach a) oder b) ausgeführt.

a) Versuchsausführung bei hellfarbigen Oelen, das heisst solchen, in deren ätherischer Lösung die Farbenreaktion des Phenolphtaleïns noch zu beobachten ist. 10 ccm Oel werden aus einem Messgefäss mit etwa 150 ccm eines genau neutralisirten Gemisches von 4 Th. Alkohol und 1 Th. Aether in einen Erlenmeyerkolben gespült, welcher bereits mit einer kleinen Menge des neutralisirten Alkohol-Aethers gefüllt ist. Man giebt 1 ccm 1%-ige alkoholische Phenolphtaleïnlösung hinzu. Dann wird aus der Bürette $\frac{n}{10}$ alkoholische Natronlauge, von welcher 1 ccm 0,004 g SO_3 entspricht, so lange hinzugefügt, bis beim Durchschütteln der Flüssigkeit eine eben bleibende Rothfärbung entsteht.

Die Theilung an der Bürette ist derartig eingerichtet, dass sie die direkte Ablesung der Procentgehalte des Oeles an freier Säure, berechnet als Schwefelsäureanhydrid, gestattet und beruht auf folgender Rechnung:

Beträgt die zur Neutralisation der angewandten 10 ccm Oel erforderliche Menge Natronlauge x ccm bei einem Säuregehalt des Oeles von 1,0%, so muss $\frac{10 \cdot x \cdot 0{,}004}{0{,}915} = 1$ sein, wenn 0,004 die 1 ccm Natronlauge entsprechende Menge Schwefelsäureanhydrid ist und 0,915 als durchschnittliches specifisches Gewicht der Oele angenommen wird. Hiernach berechnet sich $x = 22{,}9$ ccm. Diesen Inhalt muss der 1% Säuregehalt entsprechende Raum der Bürette haben; letzterer ist nun in $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$% SO_3 getheilt, so dass man $^1/_{1000}$% schätzen kann. Oele, welche weniger als 0,01% Säure enthalten, werden als säurefrei bezeichnet.

---

[1]) s. a. S. 65.

Will man die in der Fettanalyse übliche Einheit „Säurezahl“ auf die Theilung der Bürette übertragen, so berechnet sich der Raum für die Säurezahl 14 auf 22,9, also für die Säurezahl 1 auf $\frac{22,9}{14} = 1,64$ ccm.

b) Versuchsausführung bei dunkelfarbigen Oelen, in deren Lösung der Farbenumschlag des Phenolphtaleïns nicht zu beobachten ist. 20 ccm Oel werden im mit Glasstopfen verschlossenen Messcylinder mit 40 ccm neutralisirtem absoluten Alkohol gehörig durchgeschüttelt (bei sehr dicken Oelen wird warm geschüttelt). Nach Absitzen der Flüssigkeiten (über Nacht) werden 20 ccm Alkohol abgegossen und mit $\frac{n}{10}$-Lauge unter Benutzung oben beschriebener Bürette titrirt. Beträgt der hier gefundene Säuregehalt über 0,03 %, so muss nochmals nach Abgiessen des in dem Cylinder verbliebenen Alkoholrestes mit 40 ccm Alkohol geschüttelt und von Neuem titrirt werden. Die Summe der bei sämmtlichen Titrirungen gefundenen Säuregehalte entspricht der vorhandenen Säuremenge.

Man kann auch, wo $\pm 0,01$ % Fehlergrenze erlaubt ist, statt mehrere Ausschüttelungen vorzunehmen, die nachfolgenden für bestimmte Werthe des Säuregehaltes der 1. Ausschüttelung empirisch ermittelten Korrekturen für die 2. und 3. Ausschüttelung in Rechnung bringen.

1. Ausschüttelung % SO_3	0,015—0,025	bis 0,033	bis 0,069	bis 0,089	bis 0,099	bis 0,115	bis 0,145
zu addiren für 2. und 3. Ausschüttelung	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035

Auch für den vorliegenden Fall ist die Rechnung die gleiche wie oben, da die verbrauchten Kubikcentimeter Natronlauge wiederum nur zur Titrirung von 10 ccm Oel, nämlich der Hälfte des im Ganzen angewandten Oeles, benutzt wurden[1]).

Um qualitativ auf einen etwaigen Gehalt an freier Mineralsäure zu prüfen — als solche kommt höchstens Schwefelsäure in Betracht —, werden etwa 100 ccm Oel heiss mit der gleichen bis doppelten Menge destillirten Wassers im Kolben stark durchgeschüttelt, bis eine genügend feine Vertheilung des Oeles im Wasser stattgefunden hat. Dann überlässt man die Flüssigkeiten der Ruhe, pipettirt nach Trennung der

[1]) Bei direkten Titrationen dunkler alkoholisch-ätherischer Pechextrakte hat sich auch der von De Negri und G. Fabris zuerst für die Fettanalyse vorgeschlagene Indikator Alkaliblau 6b von Meister, Lucius u. Brüning bewährt. Man wird daher versuchen, diesen in saurer Lösung blauen, in alkalischer Lösung rothen Indikator auch zur direkten Titration der freien Säure in dunklen Mineralölen zu benutzen. In diesem Fall kann also das einfachere unter a) beschriebene Titrationsverfahren angewendet werden.

Flüssigkeiten 20—30 ccm Wasser ab, filtrirt es durch ein gewöhnliches Filter und prüft es nach vollständiger Klärung mit einigen Tropfen Methylorange (Lösung von 0,3 g Methylorange in 1 Liter Wasser) auf etwaige bei Gegenwart von Mineralsäure eintretende Rothfärbung. Freies Alkali würde in entsprechender Weise durch Phenolphtaleïn nachzuweisen sein. (Einen anderen aliquoten Theil des wässrigen Auszuges, etwa 100 ccm, kann man zur Bestimmung der in Wasser löslichen festen Stoffe, wie Leim, Seife, Salze etc., benutzen, siehe S. 76.)

Mineralöle, denen zum Zwecke der Verdickung Alkaliseife zugesetzt ist, geben beim Schütteln mit Wasser milchige bleibende Emulsionen; diese zeigen in Folge der Zersetzung der Seife in saures Salz und freies Alkali mit Phenolphtaleïn alkalische Reaktion und kommen daher zur Prüfung auf freie Mineralsäure nicht in Betracht.

VIII. Gehalt an Harz. Ein Gehalt an Harz verräth sich in Mineralölen durch den entsprechend erhöhten Säuregehalt, da Kolophonium sauer reagirt. Eine Säurezahl von 14, entsprechend 1% SO_3, entspricht 9% Kolophonium.

Zur Abscheidung des Harzes muss man das Oel wiederholt mit verdünnter Natronlauge unter Zusatz von Petroläther stark schütteln, aus der alkalischen Schicht das Harz durch Mineralsäure ausfällen und wägen.

Auch durch Extraktion mit 70%-igem Alkohol kann man, allerdings nur unvollständig, das Harz ausziehen. Sollte etwa abgeschiedenes Harz bei einem gleichzeitig gefundenen erheblichen Säuregehalt (bei hellen Oelen über 0,3, bei dunklen Oelen über 3 Säurezahl) die Morawski'sche Reaktion (Violettfärbung beim Auflösen in 1 ccm Essigsäureanhydrid auf Zusatz von 1 Tropfen Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,530) geben, so ist ein Zusatz von Kolophonium nachgewiesen.

Bei gleichzeitiger Gegenwart von Kolophonium und fettem Oel in Mineralölen müssen zur quantitativen Bestimmung des Kolophoniums die Fettsäuren des letzteren und des Oeles aus der mit alkoholischem Kali hergestellten Seifenlösung des Gemisches abgeschieden und gewogen werden. In der Fettsäuremischung werden die Harzsäuren nach Twitchell (s. Oele und Fette) bestimmt. Hiernach wird die alkoholische Lösung der Säuren mit trockenem Salzsäuregas behandelt, wodurch nur die Fettsäuren des fetten Oels esterificirt werden. Die unverändert gebliebenen Harzsäuren werden quantitativ titrimetrisch bestimmt, nachdem die Salzsäure unter Zusatz von Methylorange durch Lauge abgestumpft wurde.

Man lasse sich nicht durch die geringen, in reinen Mineralölen sich öfter findenden Mengen harziger Substanzen (in hellen Oelen neutraler, in dunklen Oelen saurer Reaktion) täuschen. Sie zeigen nicht die Morawski'sche Reaktion, sondern geben nur unbestimmte Färbungen.

IX. Verharzungsvermögen in dünner Schicht. Die hellen Mineralschmieröle verharzen in dünner Schicht weder bei Zimmerwärme noch bei Lagerschalenwärme (20—50° C.), noch bei 100° C.

Dunkle Oele, welche erhebliche Mengen Residuen enthalten, zeigen nach sehr langem Stehen bei Zimmerwärme sehr geringe Verharzung; bei höheren Wärmegraden (50—100°) findet merkliche Verdickung, bei sehr pechreichen Oelen sogar völlige Verharzung statt, indem die in ihnen enthaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffe sich zum grösseren Theil verflüchtigen, zum geringeren Theil oxydiren und die vorhandenen Pech- und Asphaltstoffe im Rückstand angereichert werden.

Zur Ausführung einer Verharzungsprobe, welche allerdings im Allgemeinen bei Mineralölen entbehrt werden kann, breitet man 1 Tropfen Oel auf einer Glasplatte (5 × 10 cm) aus, erhitzt während der zur Verfügung stehenden Zeit Maschinenöle bis etwa 50° C., Dampfcylinderöle bis etwa 100° und beobachtet von Zeit zu Zeit, etwa täglich einmal, die Konsistenz der Oelschicht.

X. Angriffsvermögen auf Lagermetalle.

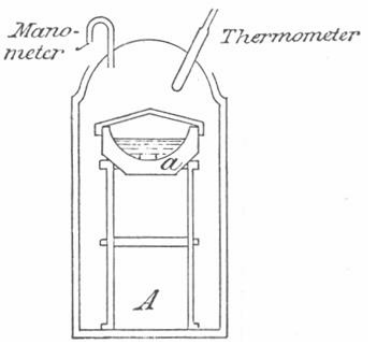
a) Maschinen- und Wagenöle. Das Angriffsvermögen der Mineralöle auf Lagermetalle ist, sofern nicht säurehaltiges fettes Oel zugegen ist, bei den in Frage kommenden Temperaturen gleich Null oder verschwindend gering. Kommt nichtsdestoweniger eine nähere Prüfung dieser Eigenschaft in Frage, so werden gewogene, blankgeschmirgelte Platten der in Frage kommenden Metalle, 30 × 30 oder 50 × 50 mm, möglichst lange mit dem zu prüfenden Oel in Glas- oder Porzellanschalen, vor Staub geschützt, bei 50° C. im Luftbade erhitzt. Von Zeit zu Zeit werden die äussere Veränderung der Platten und die Gewichtsveränderung, nach vorangegangener Reinigung mit Fliesspapier und Aether, ermittelt.

b) Dampfcylinderöle. Auch bei Gegenwart von gespanntem Dampf greifen die Mineralöle die in Frage kommenden Metalle nur merklich an, wenn in ihnen fettes Oel zugegen ist, welches durch den gespannten Dampf allmählich ganz in freie Fettsäure zersetzt ist. Die in nachfolgender Weise auszuführende Prüfung des Angriffsvermögens braucht daher nur bei fetthaltigen Dampfcylinderölen ausgeführt zu werden.

25—30 g des Oeles werden in einer auf einem kupfernen Dreifuss ruhenden und lose mit einem Kupferblech bedeckten Achatschale *a* (Fig. 33) mit einer quadratischen, 30 mm breiten, blank geschmirgelten Gusseisenplatte, welche vorher gewogen wurde, in einem Autoklaven *A* je sechs Stunden lang der Einwirkung des hochgespannten Dampfes ausgesetzt. Der Autoklav (Fig. 34), bis zur halben Höhe mit Wasser gefüllt, wird nach gehörigem Verschluss anfänglich durch einen Dreibrenner, später mit Ein-

brenner erhitzt. Das Manometer *c* mit selbstthätiger Regulirung des Druckes hält die Dampfspannung auf einer durch die anfängliche Einstellung des Zeigers gegebenen Höhe (z. B. 10 Atmosphären). Eine in die Gaszuführung eingeschaltete Weckeruhr *A* mit selbstthätiger Hahnschliessung unterbricht zu einer bestimmten Zeit, z. B. nach sechsstündiger Einwirkung des Dampfes auf das Oel durch Abschliessung des Gashahnes *a* die weitere Erhitzung des Autoklaven (s. Fig. 34). Nach Abkühlung des Autoklaven wird die Platte mit Fliesspapier und Aether gereinigt und gewogen. Die Gewichtsabnahme giebt das Maass für die Zerstörung der Platte. In dem zurückgebliebenen Oel kann nach Bedarf die Menge der entstandenen freien Fettsäuren, insoweit dieselbe nicht an das Metall gebunden wurde, bestimmt werden. Die Zeitdauer der Versuche erstreckt sich bis auf 12 und 18 stündige Erhitzung, wenn vorher kein merklicher Angriff des Metalls stattgefunden hat.

Fig. 33.



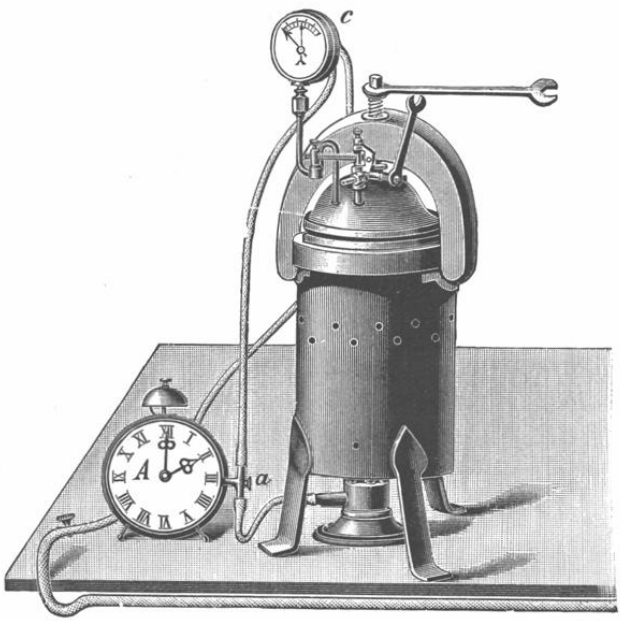
XI. Gehalt an Wasser.

a) Qualitative Prüfung. Die Gegenwart von Wasser verräth sich in hellfarbigen Oelen in der Regel durch eine mehr oder weniger starke Trübung, wenn die Probe vorher durchgeschüttelt worden war. Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade verschwindet die Trübung und kehrt nach dem Erkalten nicht wieder. Zur näheren Prüfung werden etwa 3—4 ccm des Oeles in einem gewöhnlichen Reagensglas, dessen Wände vollständig mit dem Oel benetzt sind, mittelst eines kleinen Leinölbades (Becherglas) unter Umrühren mit dem Thermometer bis 160° C. (bei Dampfcylinderölen bis 180° C.) erhitzt. Wasserhaltige Oele zeigen hierbei in der Regel Emulsionsbildung an den benetzten Wandungen des Reagensglases, Schäumen und Stossen. Nur bei Gegenwart von Spuren Wasser bleibt die eine oder die andere Erscheinung aus.

b) Quantitative Bestimmung. In einer 6—10 cm weiten Glasschale werden 10—12 g des gehörig durchgeschüttelten Oeles, 3—5 g von wasserreichen Oelen, letztere gehörig gemischt mit einer gewogenen Menge (10—15 g) des durch Schütteln mit Chlorcalcium und Filtration entwässerten Oeles, so lange auf stark kochendem Wasserbade erhitzt, bis sich beim Rühren mit Glasstab kein Schaum an der Oberfläche mehr zeigt. Die vorher emporsteigenden Wasserdampfbläschen werden mit dem Stabende an den Wan-

dungen der Schale zerdrückt. Gleichzeitig mit dem ursprünglichen Oel wird eine in etwa gleicher Menge abgewogene, entwässerte Probe des Oeles bis zum Verschwinden des Schaumes in der ersten Probe erhitzt. Aus der nach dem Erkalten der Schalen festgestellten Gewichtsabnahme des ursprünglichen Oeles, abzüglich der Gewichtsabnahme der gleichen Menge des entwässerten Oeles, ergiebt sich der Procentgehalt an Wasser im ursprünglichen Oel. Bei den schwer verdampfbaren Mineraldampfcylinderölen kann von der Vornahme des blinden Versuchs Abstand genommen werden.

Fig. 34.



XII. Gehalt an Asche wird nur in besonderen Fällen durch vorsichtiges Einäschern einer gewogenen Menge Oel bestimmt.

XIII. Gehalt an Seife. Manchen Mineralölen wird zum Zwecke der Verdickung Alkaliseife oder Erdalkaliseife in geringen Procentsätzen beigegeben.

a) Qualitativer Nachweis. Ein Gehalt an Alkaliseife macht sich beim Schütteln des Oeles mit Wasser durch Bildung weisser, schleimiger Emulsionen bemerkbar. Von den durch anderweitige Ursachen veranlassten weissen Trübungen, welche z. B. beim Schütteln schleimhaltiger Oele mit Wasser in letzterem entstehen können, unterscheiden sich jene feinen Emulsionen dadurch, dass sie beim Behandeln

mit Mineralsäure in Folge Zersetzung der Seifen sofort verschwinden. In der salzsauren Lösung kann man obendrein die Gegenwart von Kalium bezw. Natrium nachweisen. Ist Ammoniakseife zugegen gewesen, so verräth sich diese im ursprünglichen Oel durch ihre spontan eintretende Zersetzlichkeit in Ammoniak und Fettsäure und dem damit verbundenen Geruch nach Ammoniak (s. a. S. 84). Kalk-, Thonerdeseife etc. lassen sich durch qualitative Prüfung des salzsauren Auszugs des Oels auf Kalk und Thonerde nachweisen.

b) Quantitativer Nachweis. Dieser Nachweis kann durch Bestimmung des Gehalts an Basenbestandtheil im salzsauren Auszug einer gewogenen Menge des Oeles, noch schneller aber in nachfolgender Weise geschehen:

Das Princip des Verfahrens beruht darauf, dass beim Schütteln einer gewogenen Oelmenge mit einem kleinen Ueberschuss an Mineralsäure die im Oel vorhandene Seife in eine äquivalente Menge Fettsäure zersetzt und nach Auswaschen der Mineralsäure mit Wasser der ursprüngliche Säuregehalt des Oeles sich um einen der zersetzten Seifenmenge entsprechenden Betrag erhöht. Ermittelt man alsdann in der salzsauren Lösung qualitativ die Art der Seifenbasis, so sind die Grundlagen für die Berechnung des Gehalts an Seife aus der Zunahme an Fettsäure in nachstehenden Zahlen gegeben.

Es entsprechen der Zunahme an freier Fettsäure, berechnet als % SO_3, folgende Werthe:

1 % SO_3 = 8,6 %	Kaliseife	eines Oeles	niedrigster	Verseifungszahl
und 7,6 „	„	„	höchster	„
= 7,9 „	Kalkseife	„	niedrigster	„
und 6,9 „	„	„	höchster	„

Wenn man die mittleren Werthe 8,1 % und 7,4 % als die auf 1 % SO_3 kommende Kali- und Kalkseife in Anrechnung bringt, so wird der Fehler der Bestimmung bei dem verhältnissmässig hohen Zusatz von 5 % Seife zu einem Oel höchstens 0,27 %, in der Regel also bedeutend weniger betragen.

Zur Ausführung der Seifenbestimmung nach vorstehender Methode werden 10 ccm Oel mit 40 bis 60 ccm Aether in einen Scheidetrichter gespült. Die ätherische Lösung wird im Scheidetrichter mit so viel verdünnter Salzsäure stark geschüttelt, dass die sich nach dem Schütteln absetzende wässrige Schicht sauer reagirt. Hierauf lässt man die salzsaure untere Schicht ab und wäscht wiederholt mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion in der unteren Flüssigkeitsschicht. (Zur Vermeidung etwaiger Emulsionen vergrössert man entweder den Aetherzusatz oder setzt eine koncentrirte Chlornatriumlösung zu der Flüssigkeit im Scheidetrichter. Auch durch langsames Zufliessenlassen

von wenig Alkohol unter Vermeidung von Schütteln kann die klare Trennung der Flüssigkeiten beschleunigt werden. Endlich kann man auch dem Auftreten von Emulsionen durch Benutzung von heissem Petroleumbenzin statt Aether und Waschen der Benzinlösung mit heissem Wasser begegnen.) Nach völligem Auswaschen der ätherischen Lösung wird bei hellen Oelen in der ätherischen Schicht unter Zusatz von etwas Alkohol in üblicher Weise (siehe S. 64) der Säuregehalt direkt bestimmt. Bei dunklen Oelen wird die ätherische Fettlösung in einen Erlenmeyerkolben gespült und in diesem durch Destillation von Aether befreit. Der Rückstand wird mit 20 ccm heissen Alkohols in einen Cylinder gebracht und nach erfolgter Trennung der öligen und alkoholischen Schicht in letzterer der Gehalt an freier Säure bestimmt[1]). In beiden Fällen, d. h. sowohl bei hellen als bei dunklen Oelen kann man bei Benutzung der in % SO_3 getheilten Bürette und vorstehender Versuchsausführung direkt den Gesammt-Procentgehalt an freier Fettsäure, bestehend aus der im ursprünglichen Oel enthaltenen Fettsäure und der durch Zersetzung von vorhandener Seife abgeschiedenen Fettsäure, ablesen. Der aus der Differenz ermittelte Säuregehalt wird in der oben erläuterten Weise der Berechnung des Gehalts an Seife zu Grunde gelegt, nachdem man sich vorher durch qualitative Prüfung des salzsauren Auszugs des Oeles über die Natur der Seifenbasis orientirt hat.

XIV. Gehalt an fettem Oel.

a) Qualitativ. Zum qualitativen Nachweis von fetten Oelen in flüssigen bezw. leicht schmelzbaren Schmierölen dient die Beobachtung der Seifenbildung beim Erhitzen der Oele mit Natrium bezw. Natriumhydrat. Es empfiehlt sich, je eine Probe Oel von 3—4 ccm im Reagensglas mit Natrium bezw. Natriumhydroxyd eine Viertelstunde im Paraffinbad (helle Oele auf etwa 230° C., dunkle Oele und Cylinderöle auf etwa 250° C.) zu erhitzen.

Enthält ein helles, flüssiges Mineralöl wenigstens ½ %, ein dunkles, flüssiges Mineralöl wenigstens 2% fettes Oel, so wird man immer bei je einer der beiden mit Natrium resp. Natriumhydrat erhitzten Proben nach dem Erkalten Gelatiniren oder Auftreten von Seifenschaum an der Oberfläche oder beide Erscheinungen nebeneinander beobachten. Enthält ein Cylinderöl wenigstens 1% fettes Oel, so wird man an der Oberfläche der mit Natrium bezw. mit Natriumhydroxyd erhitzten Proben nach dem Erkalten flockigen, reichlich mit Blasen durchsetzten Seifenschaum beobachten.

Als Paraffinbad kann man einen innen emaillirten eisernen Topf

[1]) s. jedoch Fussnote S. 65 über Verwendung von Alkaliblau.

benutzen. Von dem Kontrollversuch mit Natrium kann man absehen, wenn, wie es häufig der Fall ist, die Möglichkeit, bis zu 1 bezw. 2% herab Zusätze von fettem Oel nachzuweisen, genügt.

b) Quantitativer Nachweis. Zur Führung dieses Nachweises kann man entweder nach dem Verfahren von Spitz und Hönig (s. „Oele und Fette") das Mineralöl bestimmen und, unter Berücksichtigung eines etwaigen Gehaltes des zu prüfenden Oeles an freier Fettsäure, den Gehalt an verseifbarem Fett aus der Differenz zwischen dem angewandten Oelgewicht und der Summe von freier Fettsäure und Mineralöl ermitteln, oder man bestimmt die Verseifungszahl (s. „Oele und Fette") und berechnet aus ihr den Gehalt an fettem Oel. Zur Bestimmung der Verseifungszahl kocht man, je nachdem wenig oder viel fettes Oel vermuthet wird, 2—4 g des zu prüfenden Oeles mit 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge unter Zusatz der gleichen Menge Benzol $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler und titrirt dann zurück. Man ist bei dieser Verseifungsart sicher, vollständige Verseifung der vorhandenen Fette herbeizuführen, während dies bei der sonst üblichen Verseifung ohne Zusatz eines Lösungsmittel nicht immer der Fall ist. Für die als Zusätze in Frage kommenden fetten Oele kann man 185 als mittleren Werth der Verseifungszahl, für die Mineralöle die Verseifungszahl 0 annehmen. Findet man also die Verseifungszahl 93,5, so beträgt der Gehalt an fettem Oel 50%, findet man die Zahl 18,5, so sind 10% fettes Oel zugegen. Von der gefundenen Verseifungszahl müssen die Anzahl mg KOH natürlich in Abzug gebracht werden, welche zur Neutralisation etwa vorhandener freier Säure im Oel dienen, wenn die Menge des vorhandenen fetten Oeles aus der Verseifungszahl richtig bestimmt werden soll.

Liegt ein Zusatz von Wollfett vor, das sich gewöhnlich bereits durch seinen Geruch und Verdickung des Mineralöls verräth, so ist die Verseifungszahl dieses Fettes (im Mittel 105) der Berechnung des Gehaltes an verseifbarem Fett zu Grunde zu legen.

Da man ferner bei der oben erwähnten gewichtsanalytischen Bestimmung nach Spitz und Hönig bei Gegenwart von Wollfett auch die in letzterem enthaltenen höheren unverseifbaren Alkohole mit dem abgeschiedenen Mineralöl zusammen erhält, so ist eine Trennung der letzteren von den Alkoholen durch zweistündiges Kochen gleicher Gewichtstheile der Mischung von Mineralöl und höheren Alkoholen einerseits und Essigsäureanhydrid andererseits am Rückflusskühler erforderlich. Hierbei gehen die Alkohole als Ester in die saure Lösung und werden unter mehrfachem Auswaschen mit einigen Kubikcentimetern Essigsäureanhydrid im Scheidetrichter vom Mineralöl nach dem Abkühlen der Flüssigkeiten getrennt. Einige Procente (3—5) der Mine-

ralölsubstanz gehen hierbei mit in Lösung und sind entsprechend in Rechnung zu ziehen. Da ferner im Wollfett selbst auch geringe wechselnde Mengen von Kohlenwasserstoffen vorhanden sind und es fraglich erscheint, ob die Verseifung des Wollfettes beim Kochen mit alkoholischem Kali ganz vollständig ist, so liefert die quantitative Bestimmung des Wollfettes immer nur Annäherungswerthe.

c) Ermittlung der Art des fetten Oeles. Für diesen Zweck wird die nach Spitz und Hönig gewonnene, die Fettsäuren des verseifbaren Fettes enthaltende Seifenlauge nach völliger Erschöpfung durch Petroleumbenzin im Scheidetrichter mit Mineralsäure unter Zusatz von Petroläther zersetzt, wobei die Fettsäuren in petrolätherische Lösung gehen und nach Verdunstung des Petroläthers rein zu erhalten sind. Unlösliche Oxysäuren scheiden sich in der Trennungsschicht der sauren und petrolätherischen Lösung oder an der Wandung des Scheidetrichters ab; sie werden durch Abgiessen oder Filtration der Lösung und spätere Auflösung in absolutem Alkohol isolirt. Die übrigen Fettsäuren werden nach genügender Trocknung auf Jodzahl, Molekulargewicht und Schmelzpunkt geprüft. Aus den Eigenschaften der Fettsäuren wird nach den im Abschnitt „Fette und Oele“ gegebenen Anleitungen auf die Natur des dem Mineralöl zugesetzten fetten Oeles geschlossen.

XV. Gehalt an fremden unverseifbaren Oelen (Steinkohlentheer-, Braunkohlentheer-, Buchenholztheer- und Harzöle.)

a) Harzöle. Mineralöle färben beim Schütteln mit Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,53—1,62 die Säure in der Regel nur schwach bräunlichgelb bis schwach braun, nur selten entstehen stärkere bräunlichrothe Färbungen. Harzöle färben obige Schwefelsäuren stets stark blutroth und verrathen sich hierdurch in Zusätzen bis zu 1% herab.

Harzöle drehen ferner die Polarisationsebene um 30—50° nach rechts, Mineralöle verursachen höchstens Drehung von 1,2°. Harzöl hat auch eigenthümlichen Geruch und Geschmack, sein spec. Gew. beträgt 0,970—1,00, dasjenige der Mineralöle 0,840—0,930. Der Brechungskoëfficient der Harzöle nach Abbe beträgt bei 18° C. 1,535—1,549, derjenige der Mineralöle 1,500—1,507. Beim Schütteln von 1 Vol. Oel mit 2 Vol. absolutem Alkohol werden bei Zimmerwärme von Harzöl 50—100, von Mineralschmierölen 2—12 Vol.-% gelöst. Sehr dünne Mineralöle, sog. Mischöle, leichte Spindelöle und leichte Maschinenöle galizischer Provenienz sind bis zu 35 Vol.-% löslich. In einem Kubikcentimeter Essigsäureanhydrid gelöst, giebt Harzöl auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,530 eine ausgeprägte violettrothe Färbung, Mineralöle geben schmutziggrüne bis braune unbestimmte Färbungen.

Vorstehende Merkmale genügen zum qualitativen Nachweis und zur groben Schätzung des Harzöls im Mineralöl. Handelt es sich um

genaueren Bestimmung des Harzöls, so bedient man sich des nachfolgenden Verfahrens von Storch:

10 g Oel (fettfreies) werden mit der fünffachen Menge 96-procentigem Alkohol leicht erwärmt und geschüttelt. Die abgegossene abgekühlte Lösung wird, nachdem man das im Kolben zurückgebliebene Mineralöl mit wenig 96-procentigem Alkohol gewaschen hat, in einen tarirten Erlenmeyer-Kolben gebracht und dort vom Alkohol durch Erhitzen im Wasserbad befreit. Der Rückstand (A) wird gewogen und dann mit der zehnfachen Menge Alkohol behandelt. Das in Lösung gehende Harzöl wird nach dem Verdunsten des Lösungsmittels gewogen (B). Das in B gelöste Mineralöl berechnet sich wie folgt: Sind zum Lösen der 10 g Substanz a, zum Lösen von A b g Alkohol verbraucht, so lösten a — b g Alkohol A — B g Mineralöl, also lösen b g Alkohol $\frac{(A - B)\ b}{a - b}$ g Mineralöl; diese Menge ist von dem Gewicht B abzuziehen, um die richtige Menge Harzöl zu erhalten.

b) Steinkohlentheeröle. Diese Oele sind, soweit sie als Zusatz zu Mineralölen in Frage kommen, die schweren dunklen Anthracenöle, deren spec. Gew. über 1,0 liegt. In Alkohol sind sie ebenso wie ihre Destillate völlig bei Zimmerwärme löslich, ihr Geruch ist meistens charakteristisch kreosotartig, Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,530 wird von ihnen tiefdunkel gefärbt. Vorstehende Eigenschaften ermöglichen die Erkennung dieser Oele in Mineralölen mit hinreichender Genauigkeit.

c) Hochsiedende Braunkohlentheeröle haben meistens etwas kreosotartigen Geruch, schwankende specifische Gewichte (0,89—0,97) und sind, bei Zimmerwärme mit dem doppelten Volumen Alkohol geschüttelt, zu 22—62% löslich. Ihre Viskosität (Engler) bei Zimmerwärme (20°) ist meistens sehr gering (1,6—3,0), ausnahmsweise kommen auch dickere Oele vor (bis 30). Der Nachweis der Braunkohlentheeröle in Mineralölen lässt sich nach Vorstehendem nicht immer mit genügender Sicherheit erbringen.

d) Buchenholztheeröl verräth sich durch seinen durchdringenden charakteristischen Geruch; sein spec. Gew. liegt nahe bei 1, in Alkohol absol. ist es wie Steinkohlentheeröl völlig löslich. Das Oel wie seine Destillate mischen sich nicht mit fetten Oelen oder mit Mineralölen.

XVI. Gehalt an Kautschuk.

Um Mineralölen dickflüssigere Beschaffenheit zu geben, setzt man denselben bisweilen in geeigneter Weise Kautschuk zu. Der Kautschuk verräth sich in der Regel durch die Eigenthümlichkeit des Oeles, beim Aufnehmen mit Glasstab oder, zwischen den Fingern gedrückt, beim Entfernen der Finger von einander dünne Fäden zu ziehen. Qualitativ und annähernd quantitativ kann man den Kautschuk durch

Fällen mittels absoluten Alkohols in ätherischer Lösung des Oels nachweisen. Der Kautschuk ist, sofern er sich im völlig homogenen, gelösten Zustand im Oel befindet, als unschädlicher Zusatz, der nicht metallangreifend oder verharzend wirkt, anzusehen. Ein mit Kautschuk versetztes Oel besitzt eine grössere Schlüpfrigkeit und ein grösseres Adhäsionsvermögen als das entsprechende kautschukfreie Oel. Zu hoher Kautschukzusatz erhöht die innere Reibung des Oeles über Gebühr und ist darum als schädlich anzusehen. Solche Oele haben auch zum Theil klumpige Beschaffenheit.

XVII. Gehalt an Entscheinungsmitteln und Parfümirungsstoffen.

Man benutzt in der Praxis zur Beseitigung der Fluorescenz von Mineralölen das Nitronaphtalin $C_{10}H_7NO_2$, zur Beseitigung eines unliebsamen oder charakteristischen Fettgeruches das Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$. Das letztere ist an seinem bittermandelölartigen Geruch leicht zu erkennen. Gelbe Anilinfarben, welche gleichfalls zur Verdeckung der Fluorescenz benutzt werden, verrathen sich schon durch ihre augenfällige gelbe Färbung. Die mit Nitronaphtalin entscheinten Mineralöle dunkeln beim Stehen nach.

Zum sicheren Nachweis des fast geruchlosen Nitronaphtalins dienen folgende Reaktionen:

a) Vorprobe. Kocht man reine helle Mineralöle etwa 1—2 Minuten im Reagensglas mit 2—3 ccm koncentrirtem alkoholischem Kali (etwa doppelt normal), so erhält man gelbe bis braungelbe Lösungen, ebenso verhalten sich Mischungen mit fetten Oelen, nur bei Zusätzen von Thranen werden gelbrothe bis blutrothe Färbungen nach längerem Kochen beobachtet.

Nitronaphtalin, Nitrobenzol, sowie die mit diesen Stoffen versetzten Oele und Fette geben nach kurzem Kochen ($^1/_2$—$1^1/_2$ Minuten) mit alkoholischer Kalilauge in Folge von Reduktion (zu Azoxykörpern u. s. w.) blutrothe bis violettrothe Färbung; hierbei werden insbesondere die an den Innenwandungen des Reagensglases über der Hauptflüssigkeitsmenge haftenden Tröpfchen der Mischungen von Fett und alkoholischem Kali sofort rothviolett gefärbt, wenn man die entsprechende Stelle der Aussenwand des Gläschens vorübergehend mit der Gasflamme bestreicht.

Die vollständige Sicherheit bezüglich der Anwesenheit der Nitrokörper, speciell des Nitronaphtalins, bietet die folgende Reaktion.

b) Hauptprobe. Diese Probe wird bei positivem Ausfall der Vorprobe ausgeführt und beruht auf der gänzlichen Reduktion des Nitronaphtalins durch nascirenden Wasserstoff zu α-Naphtylamin. Zur Ausführung der Probe werden einige Kubikcentimeter des zu prüfenden Oeles im Erlenmeyerkolben 5—10 Minuten lang unter Er-

hitzung mit Zinn und Salzsäure reducirt. Durch Einbringen eines Platindrahtes in die kochende Säure begünstigt man die Stetigkeit der Gasentwicklung. Die salzsaure Lösung, welche bei vorheriger Anwesenheit von Nitronaphtalin neben Zinnchlorür salzsaures Naphtylamin in Lösung enthält, wird mittels Scheidetrichters von der Fettschicht sorgfältig getrennt, ev. noch von emulgirten Oeltheilchen durch Filtration befreit und dann in einem zweiten Scheidetrichter mit so viel Kali- oder Natronlauge versetzt, dass das gefällte Zinnhydroxyd wieder gelöst wird. Nach dem Abkühlen wird die Lösung, welche nunmehr das durch Kalilauge in Freiheit gesetzte α-Naphtylamin enthält und dessen deutlichen Geruch zeigt, mit 10—20 ccm Aether tüchtig durchgeschüttelt. Vorhandenes α-Naphthylamin geht hierbei in den Aether über und ertheilt diesem eine violette Färbung mit Fluorescenzerscheinung. Die ätherische Lösung wird nach dem Ablassen der wässrigen alkalischen Lösung in einer kleinen Glasschale zur Trockne eingedampft. Bei Gegenwart von α-Naphtylamin bleibt letzteres als violett gefärbtes, stark riechendes Salz zurück. Behandelt man dieses mit wenigen Tropfen Salzsäure, so erhält man theilweise gelöstes, theilweise ungelöstes salzsaures Salz, welches jedoch nach dem völligen Verdampfen der Salzsäure mit Wasser eine klare Lösung giebt, in welcher Eisenchlorid einen starken azurblauen Niederschlag hervorruft. Dieser Niederschlag nimmt, abfiltrirt, alsbald eine purpurrothe Färbung an, während das Filtrat eine schöne violette Färbung zeigt.

XVIII. Gehalt an Leim und anderen wasserlöslichen Substanzen (schwefelsaurem Natron, von der Raffination herrührend). Thierischer Leim findet sich zuweilen in Mineralölen, von schlecht geleimten Fässern herrührend, in sehr geringen Mengen und kann in folgender Weise erkannt werden:

100 g Oel werden mit siedend heissem Wasser im Erlenmeyerkolben gehörig durchgeschüttelt. Nach Trennung der wässrigen und öligen Schicht wird von ersterer, welche Leim und etwa vorhandene Alkaliseifen aufnimmt, ein aliquoter Theil, z. B. 60 ccm, in einen Messcylinder filtrirt, in eine gewogene Glasschale gespült und in dieser auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird, sofern derselbe überhaupt eine zu beachtende Menge Substanz repräsentirt, und nach der äusseren Beschaffenheit und Geruch beim Erhitzen die Gegenwart von Leim vermuthet werden kann, 2—3 mal mit 5—8 ccm heissem absolutem Alkohol, welcher vorhandene Alkaliseifen löst, extrahirt. Ein etwa zurückgebliebener Leimrückstand, welcher nach Verdampfung des Alkoholrestes gewogen werden kann, giebt beim Erhitzen auf dem Platinblech den charakteristischen Geruch nach stickstoffhaltiger organischer Substanz. In 1—2 ccm Wasser gelöst, giebt der

Rückstand auf Zusatz koncentrirter Gerbsäure gelblichweissen Niederschlag oder Trübung.

Schwefelsaures Natron, das zuweilen das Trübewerden, sog. „Brechen", der Mineralöle veranlasst, kann im wässrigen Auszug durch Baryumchlorid etc. nachgewiesen werden.

XIX. Suspendirte Stoffe.

a) Zufällige mechanische Verunreinigungen. Mechanische Verunreinigungen sind bei hellen Oelen mit blossem Auge, bei dunklen Oelen nach dem Durchsieben durch $^1/_3$ mm-Maschensieb und Abspülen des letzteren durch Aether zu erkennen.

Zur quantitativen Ermittlung der mechanischen Verunreinigungen wird eine gewogene Menge (3—6 g) des gut durchgeschüttelten Oels im Glascylinder in 100 ccm Benzin[1]) gelöst. Die Lösung wird nach Stehen über Nacht durch ein gewogenes Filter gegossen. Letzteres wird mit Benzin unter Nachspülung des Glascylinders so lange gewaschen, bis die Auswaschlösung nach dem Verdunsten des Benzins auf dem Wasserbad keinen Rückstand mehr giebt. Der Rückstand auf dem Filter wird alsdann bei 105° getrocknet und gewogen.

b) Asphalt und Pechtheile. In dunklen Oelen können sich neben den in Benzol unlöslichen mechanischen Verunreinigungen auch in Benzol lösliche suspendirte Asphaltstoffe finden. Um diese zu kennzeichnen, muss man den Asphaltgehalt nach S. 7 u. 8 im bei Zimmerwärme filtrirten und nicht filtrirten Oel bestimmen. Aus der Differenz ergiebt sich die Menge des suspendirten Asphalts. In analoger Weise können die in Alkohol-Aether unlöslichen, im Oel suspendirten Pechstoffe bestimmt werden (siehe S. 8).

c) Vaseline, Paraffin, Seife etc. Ausser vorstehenden Stoffen können in Mineralölen noch Vaseline- und Paraffintheilchen, Eisenseifen u. s. w. suspendirt sein. Man kann diese Stoffe meistens nach Filtration näher untersuchen. Z. B. hinterlässt der Filterrückstand, wenn er Eisenseife enthält, beim Verbrennen Rückstand von Eisenoxyd, durch Salzsäure lässt sich die Fettsäure abspalten u. s. w. Ueber die Zusammensetzung dieser nicht zufälligen Verunreinigungen muss von Fall zu Fall entschieden werden.

XX. Gehalt an gelöstem Asphalt, Pech und Paraffin.

Diese Stoffe sind als natürliche Bestandtheile von Schmierölen zu betrachten. Die dunklen Oele sind als Auflösungen der festen Pech- und Asphaltstoffe in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen anzusehen. Die Bestimmung der genannten Stoffe in Schmierölen hat nur in ganz be-

[1]) Dunkle Oele werden zur Vermeidung von Asphaltabscheidung in Benzol gelöst, siehe S. 7.

sonderen Fällen Interesse; sie geschieht, wie unter „Rohpetroleum“ beschrieben.

XXI. Gehalt an Ceresin.

Den bei Zimmerwärme flüssigen Dampfcylinderölen wird bisweilen zur Verdickung eine geringe Menge Ceresin beigegeben; die Oele erhalten hierdurch salbenartige Konsistenz. Der Ceresinzusatz verräth sich bei nicht zu dunklen Oelen durch Auftreten eines hellweissen Niederschlags beim Zusatz von 3 Th. Alkohol zu 4 Th. der ätherischen Lösung des Oeles. Der weisse Niederschlag, welcher sich leicht abfiltriren und durch Waschen mit Alkohol-Aether reinigen lässt, schmilzt entsprechend dem Verhalten des Ceresins in der Regel zwischen 68 und 71°. Zur quantitativen Bestimmung, welche zur Zeit mangels eines besonderen Interesses für den Gegenstand noch nicht bearbeitet ist, wird man versuchen, durch wiederholtes Fällen des Ceresins bei verschiedenen Temperaturen über 0° die Hauptmenge des Ceresins ähnlich wie bei der Paraffinbestimmung abzuscheiden.

XXII. Der Raffinationsgrad.

Ueber den Raffinationsgrad der Mineralöle geben in der Hauptsache die unter I, V, VI, XII und XIII aufgeführten Prüfungen Aufschluss. Ein gut gereinigtes Mineralschmieröl soll, sofern es Destillat ist, völlig klar durchsichtig sein und bei längerem Stehen und Temperaturwechsel keine Abscheidungen oder Bodensatz bilden. Es soll mithin frei sein von Wasser, Harztheilchen, Natriumsulfat und gelösten Erdölseifen. Man hat nun zum speciellen Nachweis der letzteren noch sog. Laugenproben eingeführt, indessen muss bemerkt werden, dass diese Proben von fachkundigen Technikern der Erdölindustrie z. Th. wenig anerkannt werden und mithin nur bedingten Werth haben. Der Vollständigkeit wegen sei jedoch noch eine derartige Laugenprobe von Lissenko und Stepanow nachstehend mitgetheilt. Diese Autoren haben sich sehr eingehend mit dem Studium dieser Proben befasst.

Nach Lissenko und Stepanow werden 5 ccm $1^1/_2$ %-iger wässriger Natronlauge mit 10 ccm Oel bei etwa 80° C. 2—3 Minuten stark geschüttelt. Hierauf lässt man die Mischung 2—3 Stunden in Wasser von 70° C. stehen. Als Beweis für die ungenügende Raffination gilt die Bildung eines Seifenhäutchens, davon herrührend, dass die in Oel befindliche freie Naphthasäure, welche die Säure gelöst hielt, neutralisirt wird, und die in verdünntem Alkali unlösliche Seife sich ausscheidet.

B. Fette Oele.

Soweit es sich um die Beurtheilung der fetten Oele zu Schmierzwecken handelt, ist hauptsächlich die Prüfung dieser Oele auf Reinheit heranzuziehen. Dieses Gebiet ist im Kapitel „Oele und Fette“ ausführlich

behandelt. In vereinzelten Fällen ist es, z. B. bei Prüfung auf den Grad der Feuergefährlichkeit, auf Konsistenz, Gefriervermögen etc., erforderlich, einige unter A. Mineralschmieröle beschriebene Verfahren heranzuziehen.

Zur Bestimmung des Gefriervermögens wird bei fetten Oelen das S. 50 beschriebene einfachere Verfahren im Reagensglas benutzt. Man kühlt zwei Proben, eine von Zeit zu Zeit mit Glasstab bewegte und eine in Ruhe befindliche wenigstens 4 Stunden auf die in Frage kommende Temperatur ab. Einzelne zur Ueberkältung neigende Oele, wie Rüböl, Senföl etc., bedürfen aber oft 8—10 stündiger, ja eintägiger Abkühlung, bis Erstarren bei der eigentlichen Gefriertemperatur eintritt. Die zeitweise Bewegung der abgekühlten Oele mit Glasstab befördert die Erstarrungserscheinungen. Immerhin können z. B. Rüböle, welche nach 4 stündiger Abkühlung auf 0° mit Glasstab noch klarflüssig sind, erst nach 8—10 Stunden, z. Th. erst nach eintägiger Abkühlung auf 0° ganz erstarren.

Der Flüssigkeitsgrad der fetten Oele variirt weit weniger als derjenige der Mineralöle; so haben Rüböle, Baumöle, flüssige Klauen- und Knochenöle im flüssigen Zustand einen Flüssigkeitsgrad nach Engler bei 20° von 11—15, halbtrocknende Oele (Sesamöl, Cottonöl etc.) von 9,3—10,4 und trocknende Oele 6,8—8,3. Eine Ausnahme machen Ricinusöl mit dem Flüssigkeitsgrad 139—140 und die ihm verwandten Oele. Spermacetiöle haben einen Flüssigkeitsgrad von 5,6—7,05.

Zur Ermittlung des Flammpunktes von fetten Oelen ist zu bemerken, dass ein und dasselbe Oel bei wiederholter Prüfung auf dem Pensky'schen Apparat wegen der Zersetzlichkeit dieser Oele beim starken Erhitzen oft erheblich verschiedene Zahlen liefern kann. In der Regel liegen aber die Flammpunkte der fetten Oele bedeutend höher als bei 200°.

C. Mischungen von fetten Oelen und Mineralölen.

Die Untersuchung dieser Mischungen geschieht in der Hauptsache nach den im Abschnitt A. Mineralschmieröle beschriebenen Untersuchungsmethoden. Handelt es sich darum, aus derartigen Gemischen das vorhandene Mineralöl und fette Oel abzuscheiden und auf seine Eigenschaften zu prüfen, so sind insbesondere die S. 46 u. 73 beschriebene Methoden heranzuziehen.

D. Konsistente Schmiermittel.

Ein allgemein gültiger Prüfungsgang lässt sich nicht ohne Weiteres für alle konsistenten Schmiermittel aufstellen. Vielmehr erweisen sich bei der Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung dieser Materialien für

die verschiedenartigen Produkte von einander abweichende Prüfungswege oft als recht zweckdienlich.

Bei den konsistenten Maschinenfetten kommen hauptsächlich folgende Punkte der Untersuchung in Betracht:

I. Aeussere Erscheinungen; insbesondere wird auf helle Farbe und homogenes Aussehen an verschiedenen Stellen des Probematerials Werth gelegt.

II. Schmelzpunkt (besser Fliesspunkt genannt), d. i. derjenige Wärmegrad, bei welchem das Fett in eine bewegliche, flüssige Masse übergeht.

III. Ermittlung der Zusammensetzung:

a) Beschwerungsstoffe (Schwerspath, Kieselguhr, Kalk etc.), Graphit sowie zufällige feste Verunreinigungen;

b) Gehalt an Seife, freier Fettsäure oder freiem Alkali, Mineralöl, Harzöl, Theeröl, verseifbarem Oel, Wasser;

c) Nebenbestandtheile wie Glycerin, welches in geringen Mengen ständiger Begleiter konsistenter Fette ist und von der Verseifung bei Herstellung der Fette herrührt, Nitrobenzol und Nitronaphtalin (zum Parfümiren bezw. Entscheinen der Mineralöle benutzt) sind nur bei ganz ausführlichen Analysen zu bestimmen.

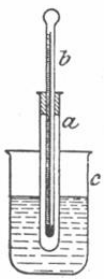
I. Aeussere Erscheinungen. Diese geben unter Umständen schon einen gewissen Anhalt für dessen Beurtheilung. Ein gut durchgearbeitetes Maschinen- oder Wagenfett muss an allen Stellen sowohl in Bezug auf Konsistenz als Farbe thunlichst gleichartig sein; es soll schmalz- bis butterartige Consistenz zeigen. Der Geruch kann die Gegenwart von Harzöl, Theeröl, Nitrobenzol etc. verrathen. Helle gelbe bis höchstens bräunlich- oder rothgelbe Fette werden im Allgemeinen den dunkleren Fetten gegenüber bevorzugt.

II. Fliess- bezw. Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt der konsistenten Fette wird im Handel vielfach zur Beurtheilung ihrer Güte in übertriebener Weise herangezogen. Ein normales Fett soll bei etwa 70° C. schmelzen. Von einem scharfen Schmelzpunkt kann bei derartigen Produkten überhaupt kaum gesprochen werden. Beim Schmelzen dieser Fette findet zunächst ein Erweichen der Oberfläche statt, und schliesslich gelangt nur der eigentliche Fettbestandtheil der Fette, aber nicht der seifenartige Bestandtheil beim Fliessen der Fett masse zum Schmelzen. Zur Orientirung über die Schmelzbarkeit benutzt man zweckmässig die auch bei anderen Fetten mehrfach angewandte Pohl'sche Methode (siehe Fig. 35) in etwas modificirter Form:

Das cylindrische Quecksilbergefäss eines Thermometers wird bei Zimmerwärme mit dem Fett so weit überzogen, dass eben die spiegelnde

Oberfläche des Quecksilbergefässes dem Blick entschwindet. (Bei seifenfreiem und klarschmelzendem Fett taucht man das Quecksilbergefäss in das auf dem Wasserbade geschmolzene Fett und lässt das Thermometer nach dem Herausnehmen aus dem Fett über Nacht liegen, bevor der Schmelzpunkt bestimmt wird.) Das Thermometer wird nach nebenstehender Skizze in einem Reagensglas von 18 mm Weite befestigt und im Wasserbad erhitzt. Beginn des Weichwerdens ist diejenige Temperatur, bei der an der Oberfläche des Fettes ein Schmelzen zu bemerken ist, Beginn des Fliessens derjenige Punkt, bei dem ein am unteren Ende des Quecksilbergefässes sich ansammelnder Tropfen des Fettes abfällt. Von jeder Fettprobe sind wenigstens vier Schmelzpunkte von verschiedenen Stellen des Probegefässes zu nehmen, da nicht sorgfältig gemischte Fette oft sehr abweichende Schmelzpunkte an verschiedenen Stellen zeigen.

Fig. 35.



III. Zusammensetzung. Löst sich das Fett, was nur selten vorkommt, in Benzin oder Aether klar auf und hinterlässt es beim Verbrennen auf dem Platinblech keinen Aschenrückstand, so sind nur reine Fettbestandtheile, ev. auch Zusätze von Harz und Ceresin zugegen, welche nach den anderweitig (S. 66 u. 78) gegebenen Anweisungen nachgewiesen werden. Beträchtliche Mengen von Wasser verursachen in der Benzinlösung eine Trübung, welche auf Zusatz von absolutem Alkohol verschwindet. Bei völliger Löslichkeit des Fettes in Benzin wird das Fett dann in üblicher Weise, wie unter Fetten beschrieben, untersucht.

Ist das Fett, wie das bei Wagenfetten, konsistenten Maschinenfetten und ähnlichen seifenhaltigen Produkten der Fall ist, in Benzin zum Theil unlöslich, so wird eine Probe des Fettes in einem Gemisch von Benzin und absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung wird der Ruhe überlassen und dann filtrirt. In Lösung sind Fett, Seife, Mineralöl, im Rückstand etwaige Verunreinigungen von freiem Kalk, kohlensaurem Kalk, sowie Zusätze von Schwerspath, Kieselguhr, Graphit etc., die nach dem bekannten analytischen Verfahren untersucht werden.

Bei einem typischen konsistenten Fett erfolgt die quantitative Bestimmung der Hauptbestandtheile und Verunreinigungen in folgender Weise:

a) Freie Fettsäure: 3—4 g Fett werden mit 50—100 ccm 96%-igem Alkohol heiss geschüttelt. Nach Abkühlung der Mischung wird die alkoholische Lösung abgegossen oder filtrirt und titrirt. Die Ausschüttlung und Titration wird bei erheblichem Befund an freier Fettsäure mit dem zurückgebliebenen Fettrest wiederholt.

b) Freier Kalk und sonstige mechanische Verunreinigungen. Etwa 10 g des Fettes werden im Erlenmeyerkolben mit etwa 200 ccm (evtl. noch etwas mehr) eines Gemisches von Petroleumbenzin (spec. Gew. 0,70) und absolutem Alkohol so lange stark geschüttelt, bis alle fettigen Theile gelöst sind. Nach mehrstündigem Stehen (am besten über Nacht) scheiden sich etwa vorhandener freier Kalk und andere mechanische Verunreinigungen ab; sie werden auf gewogenem Filter filtrirt, gewaschen, gewogen und dann in bekannter Weise näher untersucht.

c) Gehalt an Seife. Eine gewogene Menge des Fettes wird mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von heissem Petroleumbenzin versetzt; in der salzsauren Lösung wird die Seifenbasis qualitativ, und wenn mehrere Basen (z. B. Kalk und Natron) in erheblicher Menge zugegen sind, quantitativ bestimmt. In der petrolätherischen Lösung wird nach Auswaschung der Salzsäure unter Alkoholzusatz der Säuregehalt bestimmt. Aus der Zunahme des letzteren gegenüber dem im ursprünglichen Fett ermittelten Fettsäuregehalt berechnet sich nach S. 70 der Gehalt an Seife. Bei der Mehrzahl der konsistenten Fette besteht die Seife nur aus fettsaurem Kalk (s. auch unter e).

d) Verseifbares Fett ist in konsistenten Fetten, von unvollkommener Verseifung herrührend, meist nur in sehr geringfügiger Menge (bis 5%) zugegen. Zu seiner Bestimmung wird die nach c) erhaltene petrolätherische, von Kalk befreite neutralisirte Fettlösung durch Abdampfen von Petroläther und Alkohol befreit und dann mit $\frac{n}{1}$ alkoholischem Kali unter Zusatz der gleichen Menge Benzin am Dephlegmator $^1/_4$ Stunde gekocht. Nach Entfernung der Lösungsmittel wird die gesammte, nunmehr vorhandene Alkaliseife unter Zusatz von heissem Petroleumbenzin mit verdünnter Salzsäure zersetzt und in der Benzinlösung nach Auswaschung der Salzsäure der Fettsäuregehalt bestimmt. Aus dem Mehrbetrag dieses Säuregehaltes gegenüber dem unter c) bestimmten ergiebt sich der Gehalt an verseifbarem Fett nach folgender Beziehung:

1% Fettsäure, als SO_3 berechnet, entspricht im Mittel 7,5% verseifbarem Fett. Für Wollfette gilt der S. 72 gemachte Vorbehalt.

e) Art des zur Verseifung benutzten Fettes. Um dieses kennen zu lernen, wird die unter f) gewonnene Alkaliseifenlösung nach erfolgter Reinigung durch Petroläther mit Mineralsäure zersetzt. Aus den Eigenschaften (Jodzahl, Verseifungszahl, Erstarrungspunkt) der abgeschiedenen gereinigten Fettsäuren wird auf die Eigenschaften des benutzten Fettes geschlossen. Ist die Verseifungszahl erheblich von der Durchschnittszahl 185 entfernt, so ist aus ihr unter Zugrundelegung des gefundenen Basenbestandtheils noch genauer als dies nach c) geschehen, die im Fett vorhandene Seifenmenge zu berechnen (siehe S. 70).

*f) **Mineralöl*** wird in der nach d) erhaltenen petrolätherisch-alkoholischen neutralisirten Lösung nach Auswaschen der Seife mit Petroläther gewonnen. Der petrolätherische Extrakt wird nochmals mit alkoholischer $\frac{n}{10}$ Lauge neutralisirt. Nach Filtration der hierbei ausgeschiedenen Seifen wird die Lösung eingedampft und der Abdampfrückstand gewogen (siehe „Oele und Fette"). Das abgeschiedene Mineralöl wird in der früher beschriebenen Weise auf Flüssigkeitsgrad, äussere Erscheinungen, specifisches Gewicht, Alkohollöslichkeit, Harzöl, Entscheinungsstoffe etc. geprüft und so in seinen Eigenschaften genau gekennzeichnet.

*g) **Wassergehalt.*** 3—5 g Fett werden auf stark kochendem Wasserbad in einer Glasschale unter Verrühren mit 10—15 ccm absoluten Alkohols so lange erhitzt, bis die Masse nicht mehr schäumt und fast klar erscheint. Aus dem Gewichtsverlust beim Erhitzen ergiebt sich der Wassergehalt.

*h) **Freies Glycerin*** kommt in geringer Menge (0,5—2%) in konsistenten Fetten vor und rührt von dem Verseifungsprocess her. Die genaue Bestimmung des Glycerins nach den im Abschnitt „Glycerin„ beschriebenen Methoden ist hier in der Regel nicht erforderlich. Es genügt vielmehr im Allgemeinen folgendes Abscheidungsverfahren: Das zu prüfende Fett (etwa 10—15 g) wird in Petroläther gelöst und mit verdünnter Salzsäure, bis eben saure Reaktion eintritt, zersetzt. Die abgezogene saure Lösung, zu welcher noch die erste saure Nachwaschung der petrolätherischen Lösung gegeben wird, wird mit Soda abgestumpft zur Trockne auf dem Wasserbad eingedampft. Etwa beim Eindampfen sich ausscheidende Stoffe werden abfiltrirt. Der beim Verdampfen der klaren Lösung verbleibende Rückstand wird mit möglichst kleinen Mengen absolutem Alkohol extrahirt, bis der Extrakt nach dem Abdampfen des Alkohols keinen Glycerinrückstand mehr giebt. Die vereinigten alkoholischen Extrakte werden in gewogener Schale so lange eingedampft, bis eben der Geruch nach Alkohol verschwunden ist. Nach Trocknung der Schale im Exsikkator wird das erhaltene Glycerin gewogen.

*i) **Parfümirungsstoff.*** Als solcher kommt hauptsächlich bei konsistenten Fetten Nitrobenzol in Betracht.

E. Emulgirbare Mineralöle.

(Bohr- oder Werkzeugmaschinenöle.)

Die leichte Emulgirbarkeit der Bohröle in Wasser beruht auf ihrem Gehalt an im Mineralöl gelöster Alkali- oder Ammoniakseife.

Die Prüfung dieser Oele erstreckt sich auf

I. Zusammensetzung,

II. Emulgirbarkeit mit Wasser, Haltbarkeit der Emulsionen beim Stehen und Rostschutzvermögen der Emulsionen.

Da Auflösungen von Ammoniakseife in Mineralölen zugleich den Gefrierpunkt von Wasser herabsetzen, hat man auch versucht, diese Oele als Zusatz zu Druckwasser bei hydraulischen Pressen etc. zu benutzen. Für solche Zwecke ist auch die Gefriertemperatur wässriger Emulsionen des Oeles mit verschiedenem Procentgehalt an Oel zu ermitteln.

Diejenigen Bohröle, welche Ammoniakseife enthalten, geben beständig in Folge von spontaner Zersetzung der Ammoniakseife Ammoniak an die Luft ab und enthalten demnach auch gleichzeitig freie Fettsäure. Die Untersuchung kann daher in Bezug auf Gehalt an freier Fettsäure und Ammoniak nur einen vorübergehenden Zustand der Zusammensetzung kennzeichnen.

$$\underset{\text{Oelsaures Ammoniak}}{C_{17}H_{33}CO_2NH_4} = \underset{\text{Oelsäure}}{C_{18}H_{34}O_2} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3}$$

Durch längeres Erhitzen derartiger Oele auf dem Wasserbad verschwindet in Folge gänzlicher Zersetzung der Ammoniakseife die Emulgirbarkeit vollständig.

Die Analyse der Hauptbestandtheile dieser Oele geschieht in folgender Weise:

*a) **Bestimmung des gebundenen Ammoniaks*** erfolgt durch Titration in der wässrigen Emulsion des Oeles mit $\frac{n}{2}$ Salzsäure unter Zusatz von Methylorange als Indikator. Die Ammoniakseife geht hierbei in NH_4Cl und freie Fettsäure über.

*b) **Freie, nicht gebundene Fettsäure*** kann wegen der Zersetzlichkeit der Ammoniakseife durch Lauge nicht direkt durch Titration mit Lauge bestimmt werden. Sie wird entweder durch Titration mit Ammoniak oder aus der Differenz der durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Lauge ermittelten Gesammtfettsäure und der an Ammoniak gebundenen Fettsäure berechnet. Letztere kann aus dem sub a) gefundenen Ammoniakgehalt berechnet werden.

*c) **Unverseifbares Oel*** wird in bekannter Weise nach Spitz und Hönig (siehe „Oele und Fette“ und S. 83) ermittelt.

d) Weitere zur Auflösung dienende Stoffe wie Alkohol, Benzin etc. werden nach dem Abdestilliren auf dem Wasserbad in bekannter Weise ermittelt.

F. Kautschuköle

werden wie die sonstigen Mineralöle (siehe Abschnitt A) geprüft. Die Ermittlung des Kautschukgehalts geschieht nach S. 74.

G. Mischungen von Graphit mit Talg, Ceresin etc.

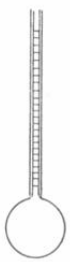
Die Untersuchung dieser Mischungen ergiebt sich aus dem unter D über Graphitzusätze Gesagten und Abschnitt A. Eine gelegentlich vom Ref. und Marcusson geprüfte Fahrradkettenschmiere, welche sich bei der Benutzung schlecht bewährt hatte, enthielt 10% in Benzin unlösliche Substanz, bestehend aus Graphit mit 20% Asche. Das in Benzin lösliche Fett enthielt 80% Talg mit 26% freier Fettsäure und Ceresin; die Schmiere war mithin ein recht minderwerthiges Produkt.

Die Bestimmung der Ausdehnungskoëffizienten

(für beliebige Arten von Oelen und Fetten).

Die Bestimmung der Ausdehnungskoëffizienten wird, wie schon in den speciellen Kapiteln beiläufig erwähnt, der Umrechnung der specifischen Gewichte für verschiedene Wärmegrade zu Grunde gelegt und kann unter Umständen zur Berechnung der Expansionsräume bei Transporten von Oelen von Interesse sein. Die Bestimmung geschieht zweckmässig entweder durch Bestimmung des spec. Gewichtes mit dem Pyknometer bei verschiedenen, um wenigstens 10^0 auseinanderliegenden Temperaturen oder, falls es sich um bis zur fünften Decimale genaue Bestimmungen handelt und insbesondere auch bei gleichzeitiger Untersuchung mehrerer Oele, in der nebenan abgebildeten Apparatenanordnung (Fig. 36 bis 39).

Fig. 36.



Das Princip des Apparates besteht darin, dass die Volumenausdehnung des Oeles in einem Dilatometer von 30 ccm Inhalt (Fig. 36) gemessen wird. Das Dilatometer wird anfänglich durch ein Wasserbad von Zimmerwärme (Fig. 37) und später durch ein Dampfwasserbad *B* (Fig. 38) auf konstanter Temperatur gehalten. Das Wasserbad *B* (Fig. 38) wird durch das Dampfbad *A*, dieses durch das Oelbad *C* erhitzt. *A* wird je nach der gewünschten Temperatur

mit Schwefeläther, Chloroform, Alkohol etc. beschickt und durch Kochen dieser Flüssigkeiten ebenso wie *B* auf konstanter Temperatur erhalten. Die in *A* siedenden Flüssigkeiten fliessen, nachdem sie im Allihn'schen Kühler *e* sich verdichtet haben, in das Siedegefäss zurück. Zur Beobachtung der Temperatur im Wasserbade, in welchem gleichzeitig zehn in Deckeltüllen mit Korken und Gummiringen befestigte Dilatometer Platz haben, dient ein in $^1/_{10}$ Grade getheiltes Normalthermometer. Zur Ein-

Fig. 37.

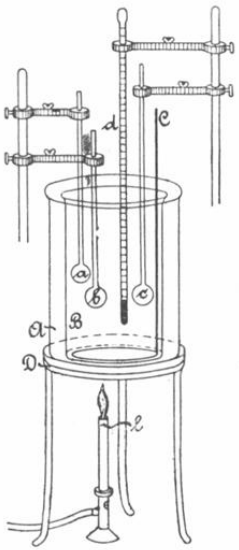
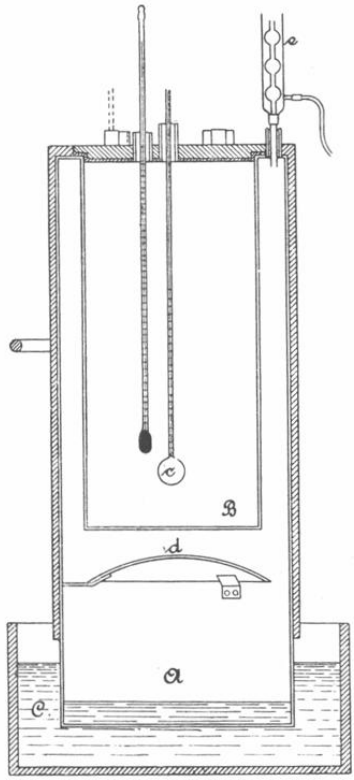


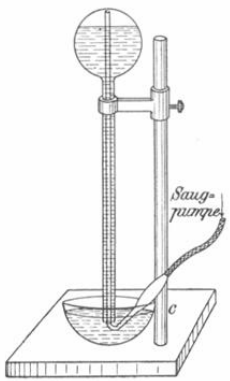
Fig. 38.



füllung der Oele in die Dilatometer werden letztere umgekehrt mit der Halsöffnung in eine mit Oel gefüllte Schale gestellt, worauf mittelst eines in das Dilatometerrohr gebrachten und knieförmig gebogenen Kapillarrohrs das Oel durch eine Wasserstrahlpumpe aufgesaugt wird (Fig. 39). Die Entleerung der Dilatometer geschieht bei gleicher Anordnung durch Einblasen von Luft mittelst der Wasserstrahlpumpe.

Die nach der Füllung des Dilatometers und Herausnahme der Kapillare gewöhnlich an der Verbindungsstelle der Kugel mit der Röhre haftende Luftblase lässt sich durch wiederholtes momentanes Saugen an der Mündung der Kapillare, häufig allerdings erst nach grossen Mühen, entfernen. Zur Reinigung der Röhrenwandung von Oel dient ein mit Schraubengewinde versehener Draht, welcher an dem gewundenen Ende mit einem leicht zu erneuernden Wattepfropf versehen wird. Zur völligen Reinigung der Dilatometer nach erfolgtem Gebrauch kann man nach Ausblasen des Oeles die Kugel mehrfach mit Aether unter Anwendung eines Kapillartrichters reinigen; der Rest des Aethers wird durch einen Luftstrom entfernt.

Fig. 39.



Vor der Benutzung werden die Röhren einer thunlichst genauen Kontrole der Kalibrirung unterzogen. Hierzu werden Kugel und Rohr bis zur obersten Marke mit gut gereinigtem Quecksilber gefüllt. Alsdann wird das Gewicht des Quecksilberfadens für die ganze Länge und einzelne Abschnitte der Kapillare festgestellt, indem das Quecksilber durch Einbringung eines unten zugeschmolzenen feinen Glasröhrchens in ein mit dem feinen Röhrchen tarirtes Becherglöschen gespült wird. Aus den erhaltenen Gewichten werden die Volumina des Quecksilbers bezw. der Röhrenabschnitte berechnet.

Für alle Röhrenablesungen müssen Korrekturentabellen angefertigt werden. Der Inhalt der Kugeln bis zur Nullmarke wird durch Auswägung mit Wasser und Kontrollwägungen mit Oel bestimmt; alle diese Wägungen werden auf den luftleeren Raum bezogen; die Wägungen der Quecksilberfäden in der Röhre werden nicht auf den leeren Raum bezogen, da die Unterschiede der gewöhnlichen Wägung und der auf den leeren Raum bezogenen hier zu geringfügige sind.

Die Berechnung der Ausdehnungskoëffizienten (α) geschieht nach der Formel

$$a = \frac{V_1 - V}{(t_1 - t)\,V} + c,$$

in welcher V das beobachtete Anfangsvolumen des Oeles für die Temperatur t, V_1 das Volumen bei der höheren Temperatur t_1 und e den Ausdehnungskoëfficienten des Glases 0,000025 bedeuten.