CHEMISCHE REVUE

ÜBER DIE FETT- UND HARZ-INDUSTRIE

Technisch-Wissenschaftliches Zentralorgan
für die Industrien der Fette, Oele und Mineralöle, der Seifen-, Wachs-, Kerzen- und
Lackfabrikation, sowie der Harze.

Nachdruck der Originalartikel nur mit Genehmigung der Redaktion und mit vollständiger Quellenangabe gestattet.

XII. Jahrgang.

H a m b u r g, Februar 1905.

Heft 2.

Inhaltsverzeichnis von Heft 2.

Originalarbeiten: Zur Bestimmung des Flammpunktes der Mineralöle, W. Herbig. — Buchenkernöl, G. H. (Schluss). — Deutsche Erdölindustrie; Monatsbericht. — Internationaler Petroleumkongress. — **Berichte:** **Wissenschaftliches:** Die neue Fraktionsmethode der Naphta in Zusammenhang mit der Frage über die wissenschaftliche Klassifikation flüssiger Bitumina, K. Charitschkoff. — **Analyse:** Prüfung von Leinölnrnis nach den vom russischen Marineministerium aufgestellten Vorschriften, Leo v. Schmoelling. — Zur Untersuchung und Beurteilung von Bienenwachs, Georg Buchner. — **Technologie:** Verfahren zum Konservieren der Butter, G. Halphen. — Ueber die künstliche Bereitung von Siegelack und Kopalharz, Dr. Carl Goldschmidt. — Einiges vom Knochenfettextraktionsverfahren, Palm. — Benzinoform, ein neues Fleckenreinigungsmittel. — Zur Kenntnis der schweren Teeröle, Ing.-Chem. R. Hodurek (Schluss). — **Literatur.** — **Vermischtes.** — **Waren-Preis-Liste.**

Zur Bestimmung des Flammpunktes der Mineralöle.

Von W. Herbig.

Nach den Grundsätzen für die Prüfung von Petroleumprodukten, aufgestellt vom Deutschen Verband für die Materialprüfung der Technik,¹⁾ ist für die Bestimmung des Flammpunktes der Mineralöle sowohl die Prüfung mit dem Apparat Pensky-Martens, als auch die im offenen Tiegel zulässig. In Absatz 25 dieser »Grundsätze« und folgende²⁾ wird angeführt, dass die Festsetzung einer Mindestgrenze für den Flammpunkt für Eisenbahnöle, Maschinenöle und Zylinderöle erwünscht sei, um das Schmieröl in einfacher Weise als frei von leicht flüchtigen Oelen und als nicht feuergefährlich zu kennzeichnen, ferner um nachzuweisen, dass es sich um ein und dasselbe Öl handelt, und endlich weil der Flammpunkt bis zu einem gewissen Grad mit wesentlichen Eigenschaften der Öle zusammenhängt.

Die Höhe dieser Grenzen ist für die verschiedenen Sorten von Ölen nach Massgabe der besonderen Betriebsbedürfnisse festzusetzen. In allen Fällen, in denen es sich um Erzielung möglichst grosser Genauigkeit handelt, ist die

Pensky-Martens'sche Vorrichtung, in anderen Fällen auch der offene Tiegel zu benutzen.

Die Bestimmung des Flammpunktes im offenen Tiegel wird nun von den preussischen und wohl auch von anderen Eisenbahnverwaltungen für Lieferungen der Mineralschmieröle vorgeschrieben. Nach Holde, Untersuchung der Schmiermittel, bestehen die Vorschriften im wesentlichen in folgendem: Der Apparat setzt sich zusammen: 1) aus einem Dreifuss, der eine halbkugelförmige Blechschale von 18 cm Durchmesser und 1,5 cm Höhe trägt, die mit feinem Sande gefüllt ist; 2) einem zylindrischen, glasierten Porzellan-Tiegel von 4 cm Höhe und 4 cm lichte Weite zur Aufnahme des zu untersuchenden Oeles; 3) aus einem Thermometer für Wärmegrade von 100—200° C. Der Porzellan-Tiegel wird bis auf 1 cm vom Rande mit Öl gefüllt und auf den Sand gesetzt, nicht in diesen eingebettet. Das Thermometer ist so zu stellen, dass die Quecksilberbirne vollständig vom Öl umspült wird. Die Blechschale soll die Oeloberfläche während der Prüfung vor nachteiligen Luftströmungen schützen. Die Erhitzung ist von 100° ab langsam zu bewirken

¹⁾ Chem. Revue 1903, p. 282.

²⁾ Chem. Revue 1904, p. 11.

so dass keine teilweise Ueberhitzung eintreten kann. Zur Prüfung führt man die Flamme langsam und gleichmässig in wagerechter Richtung über den Tiegel in der Ebene seines Randes hin und her; die Flamme selbst soll vertikal in den Tiegel eintauchen, ohne das Oel oder den Rand des Tiegels zu berühren und zwar soll die Flamme sich jedesmal 4 Sekunden über dem Tiegel befinden. Mit der Prüfung wird begonnen, sobald das Oel sich bis auf 120° C. erwärmt hat und bis zur Erwärmung auf 145° von 5 zu 5° , von 145° an aufwärts von Grad zu Grad wiederholt. Die Erwärmung soll so lange fortgesetzt werden, bis bei Annäherung der Flamme ein vorübergehendes Aufflammen über der Oeloberfläche oder ein schwaches Verpuffen zu bemerken ist.

Der Hauptmangel dieses Prüfungsverfahrens besteht nun darin, dass infolge des durch die Erhitzung hervorgerufenen Luftstromes die entzündlichen Gase mit fortgerissen werden. Infolgedessen weisen die Bestimmungen des Flammpunktes im offenen Tiegel oft nicht nur unter sich wenig übereinstimmende Resultate auf, sondern geben auch im Vergleich mit den im Pensky-Martens'schen Apparat erhaltenen Werten von diesen letzteren ganz erhebliche Abweichungen, die, wie aus den angeführten Versuchen zu ersehen ist, selbst bei Oelen mit niedrigerem Flammpunkt, wo der Uebelstand des Luftzuges sich während der Prüfung noch nicht so bemerkbar machen kann, für das ganze Prüfungsverfahren ein ungünstiges Urteil herbeiführen müssen.

Als weitere Mängel des Apparates werden von Holde noch folgende angeführt: Der Apparat gestattet, wenn er den Vorschriften entsprechen soll, nur die Bestimmung des Flammpunktes mässig hoch entflammbarer Oele, zwischen 100 — 200° . Aber selbst bei Oelen, die unter 200° entflammen, ist es beim blossen Aufsetzen des Tiegels auf den Sand schwer eine stetige Temperatursteigerung zu erzielen. Oele, deren Flammpunkt über 200° liegt, sollen nach Holde auch mit Anwendung eines Dreibrenners kaum auf ihre Entflammungstemperatur gebracht werden können. Dieses letztere konnte ich bei den hier geprüften Oelen allerdings nicht bemerken. Infolge des Luftzuges ist es oft unmöglich das Ansteigen der Temperatur in der vorgeschriebenen Weise zu regeln. Die Flammpunkte fallen dann entweder zu hoch oder zu niedrig aus. Deshalb wird von Holde die Einbettung des Tiegels in den Sand angeraten. Aber auch dann können bei normalen Schmierölen die Differenzen je nach der Höhe

des Entflammungspunktes zwischen 15 und 40° schwanken, bei den Prüfungen im Apparat von Pensky-Martens und im offenen Tiegel. Oele, welche auch nur geringe Mengen benzinartiger Kohlenwasserstoffe enthalten, können bis zu 120° betragende Differenzen aufweisen. Der Grund dieser Differenzen liegt eben darin, dass im offenen Tiegel die entzündbaren Dämpfe von der aufsteigenden heissen Luft fortgerissen werden und so die Bildung eines explodierbaren Gasgemisches erst dann stattfinden kann, wenn die Gasentwicklung eine sehr lebhafte geworden ist. Bei Oelen mit höherliegendem Flammpunkt zeigt es sich, dass diese zuweilen über den Rand des Tiegels klettern, dann in den Sand laufen und dort eine Zersetzung unter Gasentwicklung infolge der daselbst herrschenden höheren Temperatur erfahren, die eventuell auch zu Täuschungen über den Flammpunkt der Oele Veranlassung geben kann.

Die Mängel, welche das Verfahren der Flammpunktsbestimmung im offenen Tiegel zeigt, veranlassten Kissling¹⁾ eine Vorrichtung zu konstruieren, die nicht nur ein bequemes Arbeiten gestatten soll, sondern auch beim Arbeiten mit diesem Apparat zuverlässige Resultate gibt, da die durchschnittliche Abweichung vom Mittel um $+1^{\circ}$, die grösste anscheinend nicht mehr als $+2^{\circ}$ beträgt. Der Kissling'sche Apparat wird folgendermaassen beschrieben: Auf einem Dreifuss von 250 mm Höhe, der an den Füßen mit hakenförmigen Ansätzen versehen ist, ruht ein 250 mm hoher und 100 mm (im Lichten) weiter, aus hitzebeständigem Glas gefertigter Zylinder. Auf den 90 mm weiten Ring des Dreifusses wird das mit zwei Handgriffen versehene, 50 mm hohe und 70 mm weite Kupferkesselchen gesetzt. In letzterem befindet sich, in Seesand gebettet, der 45 mm hohe und oben 40 mm weite Porzellan-Tiegel, der mit dem zu prüfenden Oel soweit gefüllt wird, dass die Oeloberfläche sich 10 mm unterhalb des Randes befindet. Die Oberflächen des Oeles und des Sandes sollen in einer Ebene liegen. Mit Hilfe des Zündrohres, welches man, sobald das Oel auf die 20 — 30° unterhalb des Flammpunktes liegende Temperatur des Testbeginns erhitzt ist, in regelmässigen Zwischenräumen auf den Tiegelrand herabführt, ermittelt man dann den Flammpunkt. Die Heizflamme wird so geregelt, dass die Temperatur des Oeles in 30 Sek. um 2° steigt und es wird in diesem Intervall geprüft. Der Apparat wird von der Firma Julius Schöber, Berlin, angefertigt.

¹⁾ Chem. Zeitung 1899 p. 800.

Das störende Hinwegführen der entzündbaren Gase durch die vom Heizbrenner aufsteigende heisse Luft könnte man in einfacher Weise durch Aufsetzen eines Blechringes auf den Rand des Sandbades erreichen. Die nachstehend angeführten Zahlen für die Flammpunktsbestimmungen im offenen Tiegel wurden unter Zuhilfenahme dieser Schutzvorrichtung erhalten, wobei die Einbettung des Tiegels im Sand nicht wie oben bei Kissling vorgenommen worden war, sondern in der Weise, dass der Tiegel in der halben Höhe der Oeloberfläche von Sand umgeben war. Der Tiegel hatte die

vorgeschriebene Höhe von 40 mm; der Abstand der Oeloberfläche vom Tiegelrand betrug 10 mm. Die Einbettung des Tiegels im Sande betrug demnach 15 mm, während bei Kissling Oel und Sandoberfläche in einer Ebene liegen. Die Kissling'sche Einbettung entspricht mehr den Bedingungen, welche für das Oel im Pensky-Martens'schen Apparat in Bezug auf die Wärmeübertragung in Betracht kommen, denn im letzteren Apparat ist das Oelgefäß der strahlenden Wärme des eisernen Heizkörpers völlig ausgesetzt.

No.	1.	2.			3.			4.			5.	6.
		I Pensky-Martens			II Tiegel mit Deckel			III Tiegel offen			Unter- schied I und II	Unter- schied I und III
	Namen der Oele	Versuch 1	Versuch 2	Mittel	Versuch 1	Versuch 2	Mittel	Versuch 1	Versuch 2	Mittel		
1	Extra Dark Valve Zylinder-Oel.	308	306	307	305	305	305	—	—	— 280	—,2	
2	Lokomotive Valve Zylinder-Oel.	291	290	290,5	294	293	293,5	300	300	300 817	+ 3	+ 10
3	Dark Valvonit Zylinder-Oel.	286	284	285	290	288	289	298	299	298,5 810	+ 4	+ 13,5
4	Valvonit Zylinder-Oel. Spezial.	283	281	282	284	283	283,5	294	296	295 804	+ 1,5	+ 13
5	Dark Vacuum Zylinder-Oel S. P.	267	267	267	265	267	266	278	278	278 800	—,1	+ 11
6	Dark Zylinder-Oel, Marke N.	259	261	260	260	261	260,5	273	275	274 280	+ 0,5	+ 14
7	Valvonit Zylinder-Oel, Marke A. A.	255	254	254,5	259	259	259	264	268	266 270	+ 4,5	+ 11,5
8	S. S. S. Valve Zylinder-Oel.	252	250	251	254	254	254	263	263	263 296	+ 3	+ 12
9	Filtered Zylinder-Oel, Marke A. A.	250	250	250	253	253	253	261	261	261 277	+ 3	+ 11 °
10	Filtered Zylinder-Oel, Marke S.	246	246	246	246	246	246	254	255	254,5 260	0	8,5
11	Extra Zylinder-Oel, Marke A. A.	226	227	226,5	234	233	233,5	252	252	252 270	+ 7	+ 25,5
12	Valvonit Maschinen-Oel, rötlich.	195	196	195,5	198	200	199	218	216	217 208	+ 3,5	+ 21,5
13	Red Engine-Oel, Marke V.	197	197	197	200	202	201	212	212	212 212	+ 4	+ 15
14	Red Machinery-Oil, Marke X. X.	196	197	196,5	200	198	199	214	213	213,5 228	+ 2,5	+ 17
15	Gasmotoren-Oel, Marke II.	185	184	184,5	189	190	189,5	200	199	199,5 202	+ 5	+ 15
16	Mineral-Wollöl.	171	171	171	175	174	174,5	183	183	183 180	+ 3,5	+ 12
17	Marine-Oel, Marke F.	164	163	163,5	170	170	170	181	182	181,5 212	+ 6,5	+ 18
18	Russisches Vulcan-Oel, D.	145	144	144,5	146	147	146,5	160	162	161 180	+ 2	+ 16

Auch unter Benutzung eines solchen Schutzringes ist indessen der oben erwähnte Uebelstand nicht ganz zu beseitigen. Ich versuchte nun eine weitere Verminderung der Abführung der entzündlichen Gase durch nachstehende Anordnung zu erreichen. Allerdings verliert der Apparat durch die Abänderung, wenigstens zum Teil, den Charakter des »offenen« Tiegels. Die Resultate der angeführten Flammpunktsbestimmungen zeigen aber, dass gerade die von mir gewählte Anordnung für einen ganz bestimmten Zweck sich vorzüglich eignet.

In ein flaches Sandbad wird der mit Oel vorschriftsmässig beschickte Tiegel 15 mm tief eingebettet und auf den Tiegel ein in der Mitte durchbohrter Chamottetiegel-Deckel aufgesetzt. Die lichte Weite der Bohrung beträgt 15 mm, sodass neben dem durch die Oeffnung geführten Thermometer noch genügend Raum frei ist, um die Zündflamme, ohne das Thermometer zu berühren, einführen zu können.

In vorstehender Tabelle sind in Reihe 1 die Handelsnamen der Oele, welche mir in liebenswürdiger Weise von der Firma Wilhelm Schliemann*) in Hamburg zur Verfügung gestellt worden waren, angeführt. Weiter stehen in Reihe 2 die Zahlen, welche nach dem Verfahren von Pensky-Martens, in Reihe 3 diejenigen, welche beim Arbeiten im Tiegel mit Deckel, in Reihe 4 endlich die Zahlen, welche im offenen Tiegel erhalten worden sind. In Reihe 5 sind angeführt die Differenzen der Durchschnittswerte, erhalten nach dem Verfahren von Pensky-Martens und beim Arbeiten im bedeckten Tiegel, in Reihe 6 diejenigen zwischen dem Verfahren von Pensky-Martens und beim Arbeiten im offenen Tiegel. Die Oele waren so ausgewählt worden, dass von Oelen mit niedrigem Flammpunkt (145°) ausgehend bis zu Oelen von hohem Flammpunkt (über 300°) der Flammpunkt der einzelnen Oele um ca $10-20^{\circ}$ auseinander liegt.

Es ist aus Reihe 5 zu ersehen, dass unter 18 Versuchen die Zahlen nach Pensky-Martens von den Zahlen, erhalten beim Prüfen im bedeckten Tiegel bei 15 Versuchen im Maximum, nur um 4° abweichen und dass nur bei Versuch No. 11, 15 und 17 die Differenz 5, 6,5, 7° beträgt.

Dagegen ergibt sich aus Reihe 6, dass der Unterschied der erhaltenen Flammpunkte im offenen Tiegel und nach Pensky-Martens bei 10 Versuchen ca. $10-14^{\circ}$ C. beträgt, bei

7 Versuchen aber um $15-25^{\circ}$ abweichende Werte erreicht. Bei Versuch No. 1 war auf Grund früherer Untersuchungen der Flammpunkt im offenen Tiegel zu 330° angegeben worden. Selbst bei wiederholten, sehr vorsichtig ausgeführten Versuchen gelang es hier nicht nur einigermassen übereinstimmende Flammpunktswerte zu erhalten. Bemerkenswert ist übrigens noch, dass die unter den Mittelwerten der Reihe 4 stehenden kleinen Zahlen, welche die auf Grund früherer von anderen vorgenommenen Flammpunktsprüfungen im offenen Tiegel erhaltenen Resultate darstellen, so beträchtliche Abweichungen zeigen; der beste Beweis dafür, dass die Prüfungswerte, welche man mit offenem Tiegel erhalten kann, für vergleichende Bestimmungen nicht verwendet werden können. Nur bei 5 Versuchen No. 7, 10, 13, 15 und 16 zeigt sich hier Uebereinstimmung. Bei den übrigen Versuchen sind die älteren Zahlen alle viel höher. Möglich ist, dass die Verwendung des Blechringes, wodurch der Luftzug ja wesentlich reduziert wird, die Erniedrigung des Flammpunktes bei meinen Untersuchungen herbeigeführt hat.

Es geht also aus obigen Versuchen hervor, dass man unter Anwendung dieser kleinen Abänderung auch beim Arbeiten mit dem Tiegel Flammpunktswerte erhält, die mit den Resultaten des Pensky-Martens'schen Apparates sehr gut übereinstimmen. Der Zweck dieser Versuche sollte nun nicht etwa darin bestehen, das von den preussischen und anderen Eisenbahnverwaltungen vorgeschriebene Verfahren der Bestimmung des Flammpunktes im offenen Tiegel als total falsch und unbrauchbar hinzustellen. Die Mängel dieses Verfahrens sind so offenkundig, dass eine weitere experimentelle Begründung überflüssig erscheinen muss. Auch würde es meiner Ueberzeugung nach ein völlig vergebliches Unternehmen sein, einen Ersatz des Verfahrens mit offenem Tiegel durch dieses Verfahren mit bedecktem Tiegel in Vorschlag zu bringen. Die Werte, welche man beim Arbeiten im offenen Tiegel erhalten kann, müssen zweifellos genügen zur Beurteilung, ob die Schmieröle im Eisenbahnbetriebe zu verwenden sind oder nicht. Eine weitergehende Genauigkeit wird hier eben nicht verlangt.

Die nahezu völlige Uebereinstimmung der Flammpunktswerte im bedeckten Tiegel mit den Pensky-Martens'schen Zahlen lässt aber das erstere Verfahren für einen bestimmten Zweck sehr vorteilhaft erscheinen, nämlich zur Vornahme der Vorversuche, ehe man die Bestimmung im Pensky-Martens selbst ausführt.

*) Bei Durchführung der Versuche wurde ich in dankenswerter Weise von Herrn Willy Schliemann unterstützt.

Bei der Untersuchung eines Oeles mit unbekanntem Flammpunkt kommt es bei der Prüfung im Pensky-Martens sehr leicht vor, dass die Flammpunktsgrenze überschritten wird. Zwar kann man beim Einschlagen der Zündflamme in den Oelbehälter an der leichten Farbenänderung des Zündflämmchens ziemlich genau die Nähe des Flammpunktes erkennen. Aber selbst bei genauer Einhaltung der Vorschriften zur Handhabung des Apparates kann es sich leicht ereignen, dass der Wert der Kontrollbestimmung eine zu grosse Differenz ergibt, so dass man schliesslich noch einen

dritten Versuch anstellen muss. Die Reinigung aber und die Vorbereitung des Pensky-Martens zu einem neuen Versuch, ebenso die Ausführung selbst, erfordert eine immerhin beträchtliche Menge Zeit. Der Vorversuch im bedeckten Tiegel ist in nahezu $\frac{1}{4}$ Stunde beendigt. Namentlich aber ist die Ausführung des Versuches mit bedecktem Tiegel vorteilhaft, wenn eine ganze Reihe von Oelen untersucht werden soll, da man während der Abkühlung des Pensky-Martens'schen Apparates bequem den Vorversuch ausführen kann.

Buchenkernöl.

(Eine Studie über die Verwertung der Bucheicheln.)

Von G. H.

Schluss.)

Die Bucheicheln können in geschältem und ungeschältem Zustande auf Oel verarbeitet werden. Das Entschälen erfolgt in den Kleinbetrieben, um welche es sich hier fast ausschliesslich handelt, auf primitiven Vorrichtungen, welche die harte Fruchtschale brechen ohne den Kern zu lädieren. Durch Windströme werden dann die Schalenbruchstücke von den anderen getrennt, die Schalen verbrannt, die Kerne zerkleinert und verpresst. Kalt gepresste Buchenkerne geben ein vorzügliches Speiseöl von tadellosem Geschmacke, die warme Pressung liefert ein etwas minderes, aber immer noch gangbares Tafelöl. Verarbeitet man die Kerne samt Schalen, so presst man in der Regel direkt warm und erhält dabei Oel von stark adstringierendem Geschmacke, welcher jedoch durch kräftiges Waschen mit Wasser zum grössten Teile verschwindet.

Das Buchenkernöl besteht zum grössten Teile aus Triolein, bleibt bis zu -17°C . flüssig und ist je nach seiner Gewinnungsweise blassgelb bis orangefarben, zeigt nur einen sehr geringen Gehalt an freien Fettsäuren und hat die ausgezeichnete Fähigkeit, sich beim Lagern unverändert zu halten¹⁾. Wenn Dalican berichtet, dass man Bucheichelöl 10, ja 20 Jahre und noch darüber einlagern könne, ohne dass es sich durch Ranzigwerden auffallend ändert, so ist das zwar etwas viel gesagt, und muss man Dalican dafür die Verantwortung lassen; jedenfalls aber ist das Buchenkernöl wesentlich haltbarer als andere Pflanzenöle. Dieser Umstand im Vereine mit dem angenehmen, milden

Geschmacke macht es zum Verschneiden mit Oliven-, Mohn- und Nussöl sehr beliebt. Die aus ungeschälten Kernen gepressten Oele sollen ihren bitteren, zusammenziehenden Geschmack am Lager von selbst verlieren, sie werden jedoch auch vielfach als Brennöle und zu anderen technischen Zwecken benutzt. Die aus Buchenkernölen hergestellten Seifen sind ziemlich weich, werden beim Lagern gelblich, um zum Schluss eine grünliche Färbung anzunehmen.

Die Pressrückstände der Buchenkernölfabrikation — die sogen. Buchenkernkuchen — (Tourteau de faines, cakes of beechnuts, pannello di faggio) haben eine braunrote Färbung und müssen in solche aus geschälter und ungeschälter Saat erzeugte unterschieden werden.

Der ungeschälte Kuchen ist im frischen Zustande wenig konsistent, wird beim Lagern aber hart und lässt sich dann schwer zerkleinern. An den Bruchflächen sieht man deutlich die Schalenfragmente, die bei den geschälten Kuchen gänzlich fehlen, oder doch nur in verschwindender Menge vorhanden sind.

Bei der Herstellung der letzteren muss man strenge darauf achten, dass von den Kernen die braunschwarze Samenhaut entfernt wird, was durch Schütteln und Schwingen in Säcken (Reibwirkung) leicht erreicht wird. Die Samenhaut soll nämlich der eigentliche Sitz des giftigen Fagins sein, und das Uebersehen ihrer Entfernung vor dem Pressen erteilt den geschälten Kuchen dieselben giftigen Eigenschaften, welche die Buchenkerne aufweisen, und wie sie daher auch den ungeschälten Kuchen naturgemäss innewohnen.

Die Giftigkeit ungeschälter Kuchen oder mit ungenügender Vorsicht hergestellter, geschälter

¹⁾ Siehe auch: de Negri und Fabris: Zeitschrift für analyt. Chemie 1894, XXXIII; Maine: Agric. exper. Stat. Bull 1900, Bd. 65, S. 111.