Die grössere Umständlichkeit dieser Modification der Analyse, die doch immer noch einen Fehler in sich trägt, einerseits, und die grosse Constanz der Differenz bei der hier üblichen Methode andererseits ist auch der Grund, weshalb diese nicht verlassen wurde.

Leopoldshall-Stassfurt, den 22. März 1881.

Zur Prüfung des Petroleums.

Von

C. Engler und R. Haass.

Im letzten Decemberheft der »Hannover'schen Monatschrift: Wider die Nahrungsfälscher« findet sich ein Aufsatz »Ueber Petroleum-Untersuchungen von Dr. J. Skalweit« (veröffentlicht*), welcher uns Veranlassung gibt, unsern früheren Mittheilungen**) über den gleichen Gegenstand noch einige weitere folgen zu lassen.

Es war uns von besonderem Interesse, in der citirten Skalweit'schen Abhandlung eine physikalische Eigenschaft des Petroleums, nämlich sein Lichtbrechungsvermögen, als neues Kriterium für die Brauchbarkeit der Petroleumsorten in Vorschlag gebracht zu sehen.

Aus einer der vom Verfasser mitgetheilten Tabellen ist zu ersehen, wie der Brechungsindex — mit einem Abbe'schen Totalrefractometer bestimmt — für die von 10 zu 10° C. aufgefangenen Destillationsfractionen eines Petroleums in ziemlich gleichmässiger Progression wächst.

So fand derselbe:

Für das Destillat von	Brechungsindex.
100—110° C.	1,3910
110—120 «	1,4033
120—130 «	1,4087
130—140 «	1,4101
140—150 «	1,4125
150—160 «	1,4151
160—170 «	1,4179

*) Im Auszug mitgetheilt in dieser Zeitschrift 20, 305.

**) Diese Zeitschrift 20, 1 ff.

Für das Destillat von	Brechungsindex.
170—180° C.	1,4205
180—190 „	1,4239
190—200 „	1,4279
200—210 „	1,4308
210—220 „	1,4332
220—230 „	1,4359
230—250 „	1,4395
250—280 „	1,4458

In Uebereinstimmung mit diesen Angaben fanden wir unsererseits für die niedersten und höchsten Fractionen aus Rohpetroleum die folgenden Brechungsindices:

Petroleumäther	{		1,3792
(spec. Gew. 0,648)			
Petroleumrückstand über 300° C. eines	{		1,4685
gewöhnlichen »Standard white«			
Helles »Star-Oil« zum Maschinenschmieren	{		1,5057
von E. Schmidt in Düsseldorf			

Diese Werthe, welche die vorstehende Sk al we it'sche Tabelle nach oben und unten hin ergänzen, lassen ebenfalls deutlich erkennen, wie im Allgemeinen mit dem Steigen des Kohlenstoffgehalts auch eine Zunahme der Refraction Hand in Hand geht.

So wenig nun von vornherein an dem Zusammenhang der Refraktionswinkel und der Siedepunkte der durch fractionirte Destillation erhaltenen Bestandtheile eines Petroleums zu zweifeln war, da beide Eigenschaften eben als physikalische Functionen mit dem Kohlenstoffgehalt der das Petroleum zusammensetzenden homologen Kohlenwasserstoffe wachsen, so unwahrscheinlich musste es uns erscheinen, dass die Refraktionsgrösse der Petroleumsorten zum Entflammungspunkt und damit zur Feuergefährlichkeit in irgend einer regelmässigen Beziehung stehen sollte, da ja der letztere weniger durch das Mischungsverhältniss der verschiedenen Fractionen, als vielmehr durch die Anwesenheit oft nur sehr geringer leichtflüchtiger Beimengungen — Petroleumnaphta — bedingt wird.

Schon nach unsern früheren Arbeiten*), wo wir gelegentlich der Prüfung des Salleron-Urbain'schen Apparates absichtlich 4 Petro-

*) loc. cit. p. 5 u. 6.

leumsorten von gleichem Entflammungspunkt und sehr ungleicher physikalischer Beschaffenheit dargestellt hatten, war dies stark zu vermuthen.

Dass in der That zwischen Refraction und Entzündlichkeit von Petroleumsorten kein regelmässiger Zusammenhang besteht, haben wir überdies noch direct und experimentell durch einige im Folgenden mitgetheilte Versuchsreihen festgestellt. Die hierzu verwendeten Probeöle waren theils gewöhnliche Handelssorten, theils aus Fractionen solcher hergestellte Mischungen. Die Refraction wurde mit einem Abbe'schen Total-Refractometer bestimmt, welches, wie das von Skalweit benutzte, auf einen Brechungsindex von 1,333 für Wasser von 17° C. justirt war. Zur schärferen Einstellung wurde Natriumlicht benutzt. Die in den nachstehenden Tabellen, wie in der bereits oben gegebenen kleinen Ergänzungsreihe mitgetheilten Brechungsindices sind Mittelwerthe aus je 3 bis 8 Einzelbestimmungen, deren Differenzen in maximo 0,002 betrugen; die als Entflammungspunkte angegebenen Temperaturgrade sind ebenfalls Mittelzahlen aus mindestens 3 Einzelproben.

Bezeichnung des Petroleums.	Brechungsindex	Entflammungspunkt in °C. bestimmt mit	
		Engler'schem Apparat*)	Haass'schem Apparat**)
A. 1. Petroleum aus einer Lieferung für die Bad. Eisenbahn-Verwaltung.	1,4497	28	29
A. 2. Dasselbe, nach 1/2 stünd. schwachem Erwärmen in offener Schale.	1,4503	49	50
B. 1. Galizisches Brenn-Petroleum.	1,4542	27,5	27
B. 2. Dasselbe, nachdem es einige Stunden in offener Schale an der Luft gestanden.	1,4554	33	34
C. 1. Petroleum aus einem Detailgeschäft.	1,4470	27	27,5
C. 2. Dasselbe, nachdem es einige Stunden in offener Schale an der Luft gestanden.	1,4536	48,5	48

*) Diese Zeitschrift 20, 27.

**) Diese Zeitschrift 20, 29.

Bezeichnung des Petroleums.	Brechungs- index	Entflammungspunkt in °C. bestimmt mit	
		Engler'- schem Apparat	Haass'- schem Apparat
D. 1. Petroleumsorte, mit leichter- flüchtigen Antheilen gemischt.	1,4373	26,5	27
D. 2. Dasselbe, nach etwa 1stündigem Erwärmen in offener Schale.	1,4470	56	57
E. 1. Fraction von 120—220° C. aus einem gewöhnlichen Brennpetroleum.	1,4307	25,5	26
E. 2. Dasselbe mit einigen Tropfen Petroleumäther vermischt.	1,4312	17,5	17,5
F. 1. Petroleum aus einem Detail- geschäft. -	1,4452	26,5	27
F. 2. Hieraus die Fraction bis 220° C.	1,4305	25,5	26

Aus vorstehender Tabelle geht nun deutlich hervor:

- 1) dass Oele von gleicher oder doch sich nahe kommender Refraction (s. die Reihen 1 und 2 der Oele A, B, C, D u. E) Differenzen im Entflammungspunkt bis über 20° zeigen und:
- 2) dass Oelgemische von gleichem oder doch sehr nahe übereinstimmendem Entflammungspunkt (26 bis 27° C. bei F. 1 u. 2 u. B. 1) stark abweichende Refractionsindices (1,4305, 1,4452 u. 1,4542) ergeben.

Da zu vermuthen war, dass, bei der Verschiedenheit der chemischen Natur der Rohöle verschiedener Fundorte, die daraus bereiteten Brennöle auch verschiedene Refraction zeigen würden, haben wir, ausser den bisher betrachteten Oelen pennsylvanischen Ursprungs, auch noch einige uns zufällig zu Gebote stehende Brennpetroleumsorten anderer Herkunft, sowie ein sächsisches Solaröl in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen:

Bezeichnung des Petroleums.	Brechungs- index	Entflammungspunkt in °C. bestimmt mit	
		Engler'- schem Apparat	Haass'- schem Apparat
I. Hannover'sches Brennpetroleum (v. Oedesse) Fraction 150—290° C., aus dem Rohöl selbst destillirt.	1,4543	23,5	24
II. Elsässer Brennpetroleum (von Schwabweiler) Fraction 150— 290° C., aus d. Rohöl selbst destillirt.	1,4447	39	39,5
III. Galizisches Brennpetroleum, di- rect bezogen (= B. 1 der vorher- gehenden Tabelle).	1,4542	27,5	27
IV. Russisch-Kaukasisches Brennpetroleum („Kerosin“), direct bezogen.	1,4583	48	50
V. Sächsisches Solaröl.	1,4652	60	—

Ein Blick auf diese Tabelle lehrt, dass die nicht amerikanischen Sorten, mit Ausnahme des Elsässer Oeles, durchgängig etwas grössere Brechungswinkel zeigen, was offenbar mit grösserem Gehalte dieser Sorten an schwereren Kohlenwasserstoffen, beziehungsweise im Russisch-Kaukasischen Oel mit dem Zurücktreten der Herzbestandtheile, zusammenhängt.

Ferner wird hier in besonders eclatanter Weise ersichtlich, dass Entflammungspunkt und Refraction nicht nur nicht parallel laufen, sondern geradezu in umgekehrtem Verhältniss zu einander stehen können, wie bei dem Hannover'schen und Elsässer Oel (I und II), wo dem ersteren mit der stärkeren Refraction der niedrigere Entflammungspunkt, dem letzteren mit der schwächeren Refraction der erheblich höhere Entflammungspunkt zukommt.

Fast ein gleiches Verhältniss findet statt zwischen Galizischem und Elsässer Oel (III u. II) sowie auch, und zwar in noch höherem Grade, zwischem dem Hannover'schen Oel (I) dieser und dem Oel D. 2 der vorletzten Tabelle (1,4543:24° und 1,4470:56°).

Im Vorausgegangenen glauben wir die gänzliche Zusammenhangelosigkeit zwischen Refraction und der durch den Entflammungspunkt

ausgedrückten Feuergefährlichkeit der Petroleumsorten zur Genüge nachgewiesen zu haben und damit zugleich auch die Unhaltbarkeit der von Skalweit ausgesprochenen Behauptung, dass die Methode der Refraktionsbestimmung »mindestens einen Anhalt darüber gibt, ob ein Petroleum brauchbar oder mangelhaft sein wird.«

Aber selbst wenn die Refraction in irgend einem regelmässigen Verhältniss zur Entflammbarkeit stände, so wäre nicht einzusehen, was mit einer Bestimmungsmethode gewonnen sein soll, welche auf den Entflammungspunkt nur indirect (etwa mit Hülfe von Tabellen) schliessen lässt. Wir glauben, dass die directe Ermittlung dieses Punktes zur Beurtheilung der Feuergefährlichkeit nicht wohl umgangen werden darf und für die Praxis jedenfalls die zweckentsprechendste und einzig in Betracht kommende Methode ist. Hierzu kommt noch ein Weiteres:

Da, wie die beiden im Eingange mitgetheilten Tabellen zeigen, die Refraction den einzelnen Kohlenwasserstoffen in verschiedener Grösse zukommt, so kann der gefundene Brechungsindex doch immer nur das Mittel der diesen einzelnen Bestandtheilen entsprechenden Brechungsindices sein und es ergibt sich hieraus a priori schon, dass aus dem Brechungswinkel einer Petroleumsorte auch nicht einmal ein Schluss auf deren Beschaffenheit im Allgemeinen erlaubt ist, resp. ein auch nur annähernder Anhalt für das Mengenverhältniss leichter und schwerer flüchtiger Bestandtheile, eben so wenig wie bisher aus dem specifischen Gewicht, gewonnen werden kann. So wird z. B. ein aus den Endgliedern eines in Fractionen zerlegten Petroleums, also ein aus Oelen von ganz extremer Flüchtigkeit hergestelltes Gemisch, dieselbe Refraction — im Mittel aus den Einzelrefractionen dieser Endglieder — zeigen können, wie ein nur aus den Herzfractionen, also aus Kohlenwasserstoffen von geringem Siedepunktsintervall und mittlerer Flüchtigkeit, bestehendes Petroleum.

Eine weitere Abhängigkeit der Entzündlichkeit der Petroleumsorten, welche Skalweit constatirt haben will, nämlich vom Siedepunkt, muss nach dem Vorausgegangenen als eine durchaus unregelmässige und unzuverlässige Beziehung bezeichnet werden, da die oft nur spurenweisen Antheile der die Entflammbarkeit bedingenden naphtaartigen Beimengungen sich der Beobachtung beim Destilliren entziehen. Bei den von Skalweit angeführten Beispielen laufen zufällig beiderlei Bestimmungen parallel; es lassen sich aber eben so viele Sorten finden, bei welchen

aus den angegebenen Gründen die Methode der Siedepunktsbestimmung im Stich lässt.

Was schliesslich das specifische Gewicht betrifft, welches in der Skalweit'schen Publication ebenfalls noch mit der Entzündlichkeit in Zusammenhang gebracht wird, so gilt hier — bei den starken Differenzen der specifischen Gewichtszahlen der Endglieder — selbstverständlich das oben bezüglich der Refraction Gesagte in noch höherem Maasse. Diese Methode zur Beurtheilung der Feuergefährlichkeit eines Petroleums ist bekanntlich die denkbar unsicherste und unrichtigste, da sich die heterogensten Gemische von gleichem specifischem Gewicht mit Leichtigkeit herstellen lassen und es doch gerade die Aufgabe der Petroleumcontrole ist, die in neuerer Zeit bei amerikanischen Oelen zu Folge Mischungsänderung eingetretene Verschlechterung zu erkennen. So herkömmlich und, in Verbindung mit einer Destillationsprobe, brauchbar auch diese Bestimmung ist, so hat sie doch unseres Wissens bisher als Kriterium für sich allein noch nirgends ernstlich begründete Vertretung gefunden.

Fassen wir das Ergebniss der vorstehenden Untersuchungen und Betrachtungen zusammen, so gelangen wir zu folgendem Resumé: Die drei physikalischen Eigenschaften, Refraction, specifisches Gewicht und Siedepunkt, können, weder jede einzelne für sich, noch selbst alle drei im Zusammenhang, genügende Anhaltspunkte für die Brauchbarkeit einer Petroleumsorte geben und zwar:

- 1) weder bezüglich der Entzündlichkeit, weil der Entflammungspunkt, wie schon bemerkt, meistens durch einen minimalen Gehalt an leichtflüchtigen Bestandtheilen verursacht wird, wie ihn keine der drei physikalischen Bestimmungen mehr entdecken lässt,
- 2) noch bezüglich der näheren Bestandtheile des Petroleums, d. i. des Mischungsverhältnisses der leichter und schwerer siedenden Kohlenwasserstoffe; denn, abgesehen vom Siedepunkt, welcher hier (sub 2) überhaupt nicht in Betracht kommen kann, zeigen die für eine Petroleumsorte gefundenen physikalischen Werthe der Refraction und des specifischen Gewichts doch immer nur das Mittel aus den Einzelwerthen von x qualitativ und quantitativ unbekannten Gliedern an.

Es bleibt somit für eine rationelle Prüfung des Petroleums auf seine Feuergefährlichkeit nur die möglichst exacte Bestimmung des Entflammungspunktes übrig, welche, in Verbindung mit einer

rasch und einfach ausführbaren Destillationsprobe, über Beschaffenheit und Brauchbarkeit eines Petroleums für alle Fälle der Praxis genügenden Aufschluss zu geben vermag.

Karlsruhe, chem. techn. Laboratorium des Polytechnikums, im März 1881.

Die Prüfung auf Fuchsin, Orseille und Persio im Weine.

Von

Dr. B. Haas.

Orseille und Persio sind bekanntlich Flechtenfarbstoffe, von welchen der erstere besonders aus Roccella- und Lecanoraflechten bereitet wird und gewöhnlich als purpurfarbiger Brei, der kohlen-saures Alkali enthält, im Handel vorkommt. Persio ist nichts anderes als eingetrocknete und gepulverte, hauptsächlich aus Lecanoraflechten bereitete Orseille.

Orseille löst sich, zufolge ihres Gehaltes an kohlen-saurem Alkali, in Wasser mit Purpurfarbe, Persio löst sich nicht in Wasser, sondern in Alkohol mit rother, ein wenig ins Violette spielender Farbe.

Wird ein Weisswein mit Orseille gefärbt, so erhält er eine gelbrothe Farbe, die mit der des natürlichen Rothweines nicht übereinstimmt; wird er mit einer alkoholischen Lösung von Persio gefärbt, so ist die Farbe wohl der eines natürlichen Rothweines ähnlich, setzt man jedoch von dem Farbstoff so viel hinzu, um die Farbenintensität eines Rothweines zu erreichen, so trübt sich der Wein sehr bald, indem der Farbstoff (hauptsächlich Orcein) in sehr verdünntem Weingeist schwer löslich ist.

Orseille und Persio sind also nicht gut geeignet, um einen Weisswein in einen Rothwein zu verwandeln; wohl aber könnten diese Farbstoffe angewandt werden, um sehr lichte Rothweine (Schillerweine) zu erzeugen, oder auch um sehr hell gefärbte Rothweine etwas dunkler zu färben, oder endlich zur Erzeugung einer Rothweinbouquet-Essenz, welche Rothweinen zugesetzt wird.

Da noch immer — obwohl schon weniger häufig als früher — mit Fuchsin gefärbte Rothweine, Rothweincouleurs und Rothweinbouquet-Essenzen im Handel vorkommen, so nimmt man natürlich bei der Prüfung auf fremde Farbstoffe zunächst auf Fuchsin Rücksicht. Die