

Eine neue Methode zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum.

Von

Leo Liebermann.

(der Königl. ungar. Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 13. März 1882).

Im Auftrage des Königl. ungar. Ministeriums für Ackerbau, Industrie und Handel habe ich mich mit diesem Gegenstande beschäftigt und will nun die Resultate meiner Untersuchungen, die mich zu einer sicheren und einfachen Methode zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum geführt haben, im Folgenden vorlegen.

Trotz der grossen Menge von Apparaten, die zu diesem Zwecke bisher construirt wurden, konnte allen Anforderungen, die an einen derartigen Apparat zu stellen sind, bisher nicht entsprochen werden. Diese Anforderungen sind aber folgende: 1. leichte, auch für Laien berechnete Handhabung, 2. Unabhängigkeit von Grösse und Form des Apparates, resp. von der Petroleummenge, 3. Unabhängigkeit vom Zündungsmittel, namentlich aber auch von der Entfernung der Zündflamme von der Oberfläche des Petroleums und endlich 4. möglichste Annäherung an einen absoluten Entflammungspunkt.

Die überaus fleissige Arbeit von C. Engler und R. Haass*) enthebt mich der Mühe auf die Kritik der wichtigsten, bisher construirten Apparate näher einzugehen, doch habe ich noch einige neuere zu erwähnen. Engler und Haass haben jeder einen derartigen Apparat construirt, resp. ältere modificirt. Engler**) verbesserte das Naphtometer von Parrish, ohne natürlich die im Principe desselben steckenden Fehler vermeiden zu können. Der Apparat von R. Haass***) gründet sich auf das Princip, welches V. Meyer†) für die Bestimmung

*) Diese Zeitschrift 20, 1 ff.

**) l. c.

***) l. c.

†) Wagner's Jahresb. 1879, p. 1175.

des Entflammungspunktes des Petroleums aufgestellt hat und unterscheidet sich vom V. Meyer'schen Verfahren eigentlich nur darin, dass die Erwärmung nicht im Wasserbade, sondern in Luft stattfindet, dass der das Petroleum fassende Cylinder mit Deckel versehen ist und dass die Entzündung (mit einer übrigens ganz netten Vorrichtung) auf elektrischem Wege und in einer bestimmten Entfernung von der Petroleumoberfläche geschieht. In jüngster Zeit hat sich auch noch R. Vette*) einen Petroleumprüfer patentiren lassen. Doch leidet derselbe an manchen Unvollkommenheiten. Es dürfte zunächst kaum gestattet sein, aus der Temperatur des Wasserbades, in welches bei diesem Apparat das Thermometer eingesenkt werden muss, auf die Temperatur des Petroleums zu schliessen, da, wie ich mich überzeugt habe, die Temperaturdifferenz zwischen dem Wasser und dem Petroleum, selbst bei sehr langsamem Erwärmen, 5° und darüber betragen kann, wofür sich übrigens kein Coëfficient finden lässt. Wollte man aber so lange warten, bis die Temperatur gleich geworden, so würde ein Zeitverlust resultiren, der kaum zu Gunsten der Methode sprechen kann. Der Apparat ist ein sogenannter geschlossener und der Entflammungs- oder, wie eigentlich Vette haben will, Explosionspunkt wird aus dem Gehobenwerden eines Ventils erkannt, das überdies, je nachdem man die Feuergefährlichkeit des Petroleums für eine bestimmte Lampengattung beurtheilen will, verschieden belastet werden muss, da z. B. ungleiche Glasstärken des Petroleumbehälters den Explosionen ungleichen Widerstand entgegen setzen. Abgesehen von diesem Uebelstande ist noch zu bemerken, dass die Hebung des Ventils jedenfalls auch von der verwendeten Petroleummenge resp. von der derselben entströmenden Dampfmenge abhängt, d. h. das Ventil kann bei Versuchen mit der nämlichen Petroleumsorte einmal geschlossen bleiben ein andermal gehoben werden, je nachdem eine grössere oder geringere Dampfmenge entzündet wird.

Der »Taucher« von O. Braun**) bezweckt, die Dämpfe, welche sich an der Oberfläche des Petroleums ansammeln, durch Wasser in die Höhe und gegen eine kleine, fixe Flamme treiben zu lassen, welche dadurch verlöschen soll, indem sich zugleich die in der Röhre befindlichen Dämpfe entzünden. Gegen diesen Apparat lassen sich ebenfalls manche Bedenken geltend machen, vorzüglich auch die Unbequemlich-

*) Chem. Centralbl. 1881, p. 812.

**) E. Jacobsen, Die chem. Industrie 4. Jahrg. p. 229.

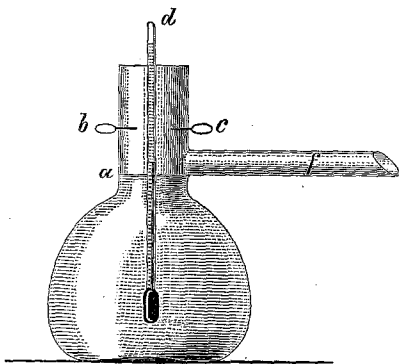
keit der Manipulation. Den Apparat von Abeljanz*) kenne ich nur aus einer unvollkommenen Beschreibung. Er lässt die sich in einer Glaskugel entwickelnden Dämpfe durch elektrische Funken entzünden, welche zwischen 2 mm von einander und 8 mm von der Oberfläche des Petroleums entfernten Platindrähten überspringen. — Die Kritik dieses Principes siehe später.

Bevor ich auf die Schilderung meines Apparates eingehe, möchte ich noch in Kürze einiger Versuche gedenken, die darum nicht ohne alles Interesse sind, weil sie die Abhängigkeit des Entflammungspunktes von der Petroleummenge, wenn derselbe nach den früher gebräuchlichen Principien bestimmt wird, und von der Entfernung des Zündungsmittels illustriren.

Ich habe mit ein und demselben Petroleum folgende Versuche gemacht.

Drei Kölbchen von 114, 28 und 7,5 cc Inhalt wurden, mit Petroleum gefüllt, in's Wasserbad gestellt. Die Kölbchen waren wie folgt

Fig. 25.



construirt (siehe Fig. 25). a ist die Oberfläche des Petroleums, welche, da sich das Petroleum beim Erwärmen im Wasserbade fortwährend ausdehnt, durch das seitlich angeschmolzene Röhrchen f, durch welches das Petroleum abfliessen kann, in unveränderter Entfernung von den Platindrähten b und c erhalten wird. d ist das in das Petroleum eingesenkte Thermometer. Der Hals des Kölbchens besass bei allen drei Ap-

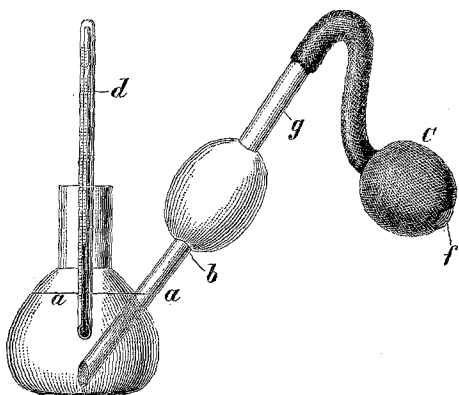
paraten den gleichen Durchmesser und die Platindrähte, welche zur elektrischen Zündung dienen, waren von der Oberfläche des Petroleums in allen drei Apparaten gleich weit (6 mm) entfernt. Das Petroleum entflammte im grössten Kölbchen mit 114 cc Inhalt bei 25° C., im mittelgrossen mit 28 cc Inhalt bei 38° C. und im kleinsten mit 7,5 cc Inhalt bei 41° C. Wurden die Spitzen der Platindrähte von der Ober-

*) E. Jacobsen, Die chem. Industrie 4. Jahrg. p. 272.

fläche des Petroleums nur um 2 mm mehr entfernt, so resultirten folgende Entflammungspunkte. Für das grösste Kölbchen statt 25, 28, für das mittelgrosse statt 38, 39,5, beim kleinsten statt 41, 44° C. Es ist nicht uninteressant, dass sich bei diesen drei Versuchen, und zwar noch eher bei der ersten als bei der zweiten Reihe, für die Vermehrung der Flüssigkeitsmenge und die Verminderung des Entflammungspunktes, ein Coëfficient berechnen lässt. Es entspricht hier nämlich jede Vermehrung der Petroleummenge um 1 cc einer Erniedrigung des Entflammungspunktes von ungefähr 0,142° C. Doch scheint diese Regel nur innerhalb sehr enger Grenzen zu gelten. Ueber ein gewisses Maass von Petroleum, welches schon unter 100 cc liegt, scheint eine weitere Vermehrung der Petroleummenge auf die Erniedrigung des Entflammungspunktes von keinem Einflusse zu sein. Diese Versuche beweisen zur Evidenz die Abhängigkeit des Entflammungspunktes vom Flüssigkeitsvolum, zeigen aber auch, wie fehlerhaft alle jene Methoden sein müssen, welche den Entflammungspunkt in der Weise bestimmen, dass sie eine Flamme der Oberfläche des erwärmten Petroleums mehr oder weniger nahe bringen.

Ich gehe nun zur Beschreibung meiner Methode über. Sie beruht darauf, durch das erwärmte Petroleum einen Luftstrom zu treiben und die also mit den Dämpfen des Petroleums beladene Luft zum Entflammen

Fig. 26.



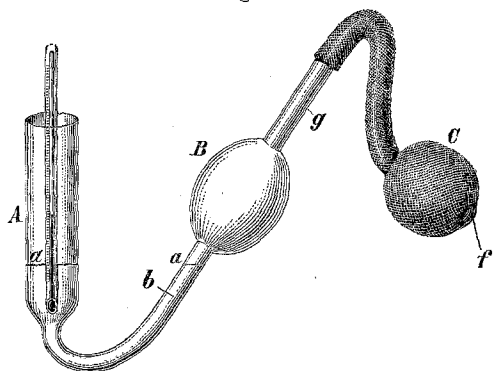
zu bringen. Ich habe mir verschiedene Apparate dieser Art hergestellt, die trotz ihrer sehr verschiedenen Form vollkommen übereinstimmende Resultate geben.

Fig. 26 stellt ein etwa 100 cc fassendes Kölbchen dar. a ist die Oberfläche des Petroleums, b ein eingeschmolzenes Rohr mit einer angeblasenen, recht geräumigen Kugel und c ein kleiner fester Kautschukballon (an

einem Schlauch), welcher bei f mit einer kleinen Oeffnung versehen ist. d ist das eingesenkte Thermometer, welches mit einer Klemme gehalten werden kann.

Der Apparat Fig. 27 besteht aus einem 1,5—2 cm weiten, ungefähr 10 cm hohen, dickeren Röhrenantheil A, welcher sich nach unten zu verjüngt und, wie figura zeigt, in ein dünneres Röhrenstück B von

Fig. 27.



etwa 25 cm Länge übergeht, welches, gleich dem Röhrchen in Fig. 26, eine (oder auch zwei) angeblasene Kugeln und einen festen Kautschukballon trägt. Man sieht, wie bedeutend verschieden die zur Anwendung gelangenden Petroleummengen sein müssen. Der Apparat in Fig. 27 ist bei gleicher Leistungs-

fähigkeit wie der in Fig. 26, darum vortheilhafter, weil er leichter solid auszuführen ist. *)

Die Anwendung dieser Apparate ist eine äusserst einfache. Sie werden bis etwa zu den in den Figuren angezeigten Höhen mit Petroleum gefüllt, in ein Wasser- oder Luftbad gestellt, das sich auf einem Stativ befindet und mit den auf dem Stativ befindlichen Klemmen bei g festgehalten. Nachdem das Thermometer in's Petroleum eingesenkt wurde, wird mit einer kleinen Flamme erwärmt. Von Grad zu Grad wird nun durch das Petroleum Luft durchgetrieben, indem man den Kautschukballon, dessen Oeffnung man mit dem Zeigefinger verschliesst, etwa zweimal, nicht zu rasch, zusammendrückt und vor die Oeffnung des Apparates mit der andern Hand ein brennendes Streichhölzchen hält. **)

Man hat nur darauf zu achten, dass das Zusammendrücken des Ballons nicht so rasch geschieht, dass Flüssigkeit hinausspritzt, obwohl dieses Hinausspritzen, auch wenn es vorkommt, die Bestimmung des

*) Den Apparat mit allem Zubehör liefert die Firma Calderoni & Comp. in Budapest.

**) Zu praktischen Zwecken, wenn man einfach prüfen will, ob der Entflammungspunkt eines Petroleums einem gesetzlich normirten Minimum entspricht, hat man das bis zur fraglichen Temperatur erwärmte Petroleum natürlich nur einmal auf Entflammung zu prüfen.

Entflammungspunktes selbst kaum alterirt. Der brennende Span wird eben meist verlöscht, ohne dass sich das Petroleum entzündet. Auch beim Nachlassen des Druckes hat man darauf zu sehen, dass dies nicht zu rasch geschehe, da sonst das Petroleum in den Ballon gesogen würde (was das Reinigen des Apparates erschwert). Bei langsamem Nachlassen geschieht dies darum nicht, weil die am Rohr angeblasenen Kugeln, falls sie genügend gross sind, die zurücksteigende Flüssigkeit aufnehmen. Statt des Ballons kann man natürlich auch Gasometer oder dergl. verwenden, aus denen man von Zeit zu Zeit Luft in das Petroleum strömen lässt. Ein fortwährendes Durchströmen von Luft, welches die Manipulation allerdings noch vereinfachen würde, indem man dann nur von Grad zu Grad die Entflammbarkeit zu prüfen hätte (was auch durch ein constant brennendes Flämmchen geschehen kann, obwohl ich einen Span für's Beste halte), ist nach meinen Versuchen nicht zu empfehlen, weil ein solch' constantes Durchströmen die Ansammlung einer beträchtlicheren, zum Zustandekommen einer Explosion nothwendigen Dampfmenge verhindert und daher den Entflammungspunkt ziemlich bedeutend erhöht.

Es ist kaum nothwendig noch hinzuzufügen, dass der Entflammungspunkt an dem Eintritt einer schwachen Explosion, an einer bis an die Oberfläche des Petroleums hinlaufenden blauen Flamme erkannt wird.

Man sieht, dass das Princip dieser Methode dem Victor Meyer'schen, welches in Schütteln mit Luft besteht, ähnlich ist, doch wird man finden, dass die Resultate nicht nur bedeutend genauer und übereinstimmender ausfallen, sondern auch, dass sich nach meiner Methode bequemer arbeiten lässt.

Es ist ein Vortheil der Methode, dass die Menge des Petroleums, namentlich bei dem Apparat Fig. 27, sehr gering sein kann, und dass zum Erwärmen auch Luftbäder zu verwenden sind, obwohl ich nicht verhehlen will, dass, namentlich für weniger Geübte, die Anwendung eines Wasserbades wegen gleichmässigerer Erwärmung und grösserer Sicherheit vorzuziehen ist. Zur Bestimmung von bei sehr niederen Temperaturen entflammenden Petroleumsorten ist ein Wasserbad, oft auch eine Kältemischung unentbehrlich. In der Praxis kommt so etwas natürlich nicht in Betracht.

Das folgende Versuchsprotokoll wird zeigen, wie unabhängig die Methode von der Petroleummenge wie von der Form der Gefässe ist. Sie ist auch bis zu einem gewissen Grade unabhängig von langsamerer oder

rascherer Erwärmung und auch von der Grösse der Entzündungsflamme, wenn deren Wirkungszone nicht gar zu klein ist. Dies ist aber gewöhnlich beim elektrischen Funken der Fall, und man wird in den im Folgenden mitgetheilten Versuchen finden, dass die Entflammungstemperaturen bei elektrischer Zündung, wenn auch unter sich ebenso übereinstimmend wie bei anderen Entzündungsmethoden, doch durchschnittlich erheblich höher sind.

Entflammungspunktsbestimmungen.

Petroleum A.

I. Zündung mit elektrischem Funken.

| | | Entflammungspunkt | | Sämmtliche Versuche im Kölbchen Fig. 26, abwechselnd im Wasser- und Luftbad. |
|------------|--------------------------------------------------------------|-------------------|------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Versuch 1. | Petroleummenge 110 cc | 28,5 | ° C. | |
| « 2. | « 100 « | 29,0 | « | |
| « 3. | « 80 « | 29,0 | « | |
| « 4. | « 60 « | 29,0 | « | |
| « 5. | « 50 « | 29,5 | « | |
| « 6. | Mit sehr wechseln- den Petroleummengen, nicht gemessen | 28,5 | « | |
| « 7. | | 29,5 | « | |
| « 8. | | 29,0 | « | |
| « 9. | | 29,5 | « | |
| « 10. | | 29,5 | « | |
| « 11. | | 29,0 | « | |
| « 12. | | 29,0 | « | |

II. Zündung mit Streichhölzchen.

| | | | | |
|------------|--------------------------------------|------|------|-----------------------------------|
| Versuch 1. | Verschiedene unge- messene Mengen | 25,0 | ° C. | In demselben Kölb- chen wie I. |
| « 2. | | 25,0 | « | |
| « 3. | | 25,0 | « | |
| « 4. | | 25,0 | « | |
| « 5. | | 25,0 | « | In einem weit grösseren. |

Das nämliche Petroleum entflammt, nach Victor Meyer's Methode untersucht, bei 23° C.

Petroleum B.

I. Zündung mit elektrischem Funken.

| | | Entflammungspunkt | |
|------------|--------|-------------------|---|
| Versuch 1. | 18° C. | im Kölbchen. | |
| « 2. | 18 « | « | « |

II. Zündung mit Streichhölzchen.

| Entflammungspunkt | | | |
|-------------------|---------|--------------|---|
| Versuch 1. | 15 ° C. | im Kölbchen. | |
| « 2. | 15 « | « | « |

Petroleum. C.

I. Zündung mit elektrischem Funken.

| Entflammungspunkt | | | |
|-------------------|---------|---|----------------------------------------------|
| Versuch 1. | 49 ° C. | } | Im pfeifenförmigen Rohre (siehe Fig. 27). |
| « 2. | 49,5 « | | |

II. Zündung mit Streichhölzchen.

| | | | |
|------------|---------|--------------|----------------------------------------------|
| Versuch 1. | 45 ° C. | im Kölbchen. | |
| « 2. | 46 « | } | Im pfeifenförmigen Rohre (siehe Fig. 27). |
| « 3. | 45,5 « | | |
| « 4. | 45,5 « | | |

Dasselbe Petroleum, nach Victor Meyer's Methode untersucht, entflammt bei 46,5—47 ° C.

Petroleum D.

Zündung mit Streichhölzchen und kleiner Löthrohrflamme.

| Entflammungspunkt | | | |
|-------------------|---------|---|-----------------------------------------|
| Versuch 1. | 21 ° C. | } | Im Kölbchen im Wasserbad. |
| « 2. | 21 « | | |
| « 3. | 21 « | | |
| « 4. | 21 « | } | Im pfeifenförmigen Rohre im Luftbad. |
| « 5. | 21 « | | |

Es ist hiermit bewiesen, dass meine Methode denjenigen Postulaten entspricht, die ich eingangs dieser Abhandlung als Erfordernisse guter Methoden aufgestellt habe, nämlich: leichte Handhabung, Unabhängigkeit von Form und Grösse des Apparates, resp. Petroleummenge, möglichste Annäherung an einen absoluten Entflammungspunkt, Unabhängigkeit vom Zündungsmittel, namentlich der Entfernung von der Oberfläche des Petroleums.

Was die Unabhängigkeit vom Zündungsmittel anbelangt, so habe ich schon erwähnt, dass nur der elektrische Funke mit geringer Wirkungszone zu hohe Entflammungspunkte gibt (Variationen in der Länge des Funkens scheinen kaum einen Einfluss zu üben); doch kann man

gewiss auch den elektrischen Funken anwenden, wenn man von dem mit Hilfe desselben gefundenen Entflammungspunkte das sich aus meinen Versuchen ergebende Mittel von $3,5^{\circ}$ C. in Abrechnung bringt, um welches der Entflammungspunkt bei dieser Art von Zündung zu hoch ausfällt.

Was den absoluten Entflammungspunkt anbelangt, so nähert sich der Entflammungspunkt bei meiner Methode demselben ebenso wie bei der Methode von Victor Meyer, deren principielle Richtigkeit kaum in Frage gestellt werden kann.

Budapest, Laboratorium des Königl. Thierarznei-Institutes,
Chem. Staats-Versuchsstation.

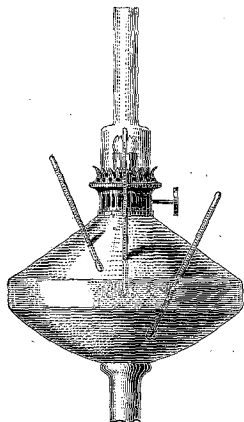
Ueber den in der Praxis zulässigen Entflammungspunkt des Petroleums.

Von

Leo Liebermann.

Um ein sicheres Urtheil darüber abgeben zu können, welcher Entflammungspunkt als der niedrigste noch zulässige des zu Leuchtzwecken verwendeten Petroleums angesehen werden könne, habe ich den Einfluss studirt, den die Lampenflamme selbst auf die Erwärmung des in der

Fig. 28.



Lampe befindlichen Petroleums und der der Lampe zunächst liegenden Luftschichten ausübt, und bin dabei auf folgende Weise vorgegangen.

Um mich nicht vom praktischen Boden zu entfernen, habe ich zu meinen Versuchen eine Reihe der gebräuchlichsten Sorten von Petroleumlampen verwendet. Die gläsernen Petroleumbehälter derselben wurden mit Löchern versehen und zwar die grösseren mit drei, die kleineren mit zwei, die dazu dienten, Thermometer aufzunehmen, welche die Temperaturen des Petroleums in verschiedenen Entfernungen vom Brenner anzuzeigen bestimmt waren. Die ganze Einrichtung ist aus Fig. 28 ersichtlich.