

Die Prüfung des Petroleums auf seine Feuergefährlichkeit.

Von

C. Engler und R. Haass.

(Hierzu Tafel I.)

Seit Jahren im hiesigen Laboratorium mit der Prüfung verschiedener Petroleumsorten, darunter die Anlieferungen für die Badische Eisenbahn, beschäftigt, hatten wir Gelegenheit, die verschiedenen Methoden der als Schutzmaassregel so nöthigen und wichtigen Prüfung auf Feuergefährlichkeit zum Gegenstand eingehender Versuche zu machen und dabei die meisten der diesbezüglichen Apparate, welche in Vorschlag gebracht und in praxi mehr oder weniger eingeführt sind, hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit vergleichend zu prüfen.

Im Nachfolgenden beabsichtigen wir eine Beschreibung dieser Apparate und die Ergebnisse unserer zum Zwecke der Prüfung in der bezeichneten Richtung angestellten Versuchsreihen mitzuthellen und eine darauf gestützte kritische Besprechung sich anschliessen zu lassen.

Zu einer solchen Veröffentlichung glaubten wir gerade den jetzigen Zeitpunkt wählen zu sollen, weil das Kaiserliche Gesundheitsamt die Absicht hegt, in nächster Zeit eine Verordnung bezüglich polizeilicher Controle des zu Beleuchtungs- und Heizzwecken dienenden Petroleums zu erlassen. Vielleicht ist das von uns gesammelte Material geeignet, für die Auswahl der amtlich einzuführenden Prüfungsmethode einige brauchbare Anhaltspunkte zu liefern.

Es sind eine Menge von Apparaten zur Prüfung des Petroleums auf seine Feuergefährlichkeit vorgeschlagen, in Zeitschriften beschrieben und in allgemeineren oder beschränkteren Gebrauch gekommen. In einzelnen Ländern sind, zu Folge amtlicher Controle, bestimmte Apparate zu fast ausschliesslicher Anwendung gelangt; so z. B. in Amerika früher der offene, später der geschlossene Petroleumprober von Tagliabue, während in neuester Zeit die Petroleuminspectoren der vereinigten Staaten den »Saybolt-Tester« adoptirt haben; in England ist besonders der Abel'sche Apparat maassgebend, während in Frankreich sowohl in

offenen wie in geschlossenen Apparaten, vielfach auch nach Salleron-Urbain, in Russland meist noch in offenen Apparaten, in Holland mit dem Parrish'schen Naphtometer geprüft wird. In Deutschland, wo es bisher an jeder staatlichen resp. amtlichen Controle dieses wichtigen Handels- und Consumartikels gefehlt hat, ist noch kein bestimmter Apparat ausschliesslich oder nur vorwiegend in Gebrauch; meist wird bei uns noch nach der unvollkommenen Methode in offenen Apparaten geprüft, doch ist man, wie bereits Eingangs erwähnt, damit beschäftigt, einen Apparat speciell für die polizeiliche Controle auszusuchen und vorzuschreiben.

Im Allgemeinen darf man wohl sagen, dass nur zu viel an Petroleum-Prüfungsapparaten ersonnen, zur Einführung empfohlen und dadurch die Auswahl des wirklich Brauchbaren und Zuverlässigen für den Laien sehr erschwert ist. Daher konnte es auch nicht unsere Absicht sein, alle irgendwo aufgetauchten Apparate, resp. Vorschläge, in den Kreis unserer Arbeit zu ziehen; wir mussten uns darauf beschränken, die bekannter gewordenen oder durch Princip und Construction wichtiger erscheinenden zu prüfen und zu besprechen; und selbst in dieser Einschränkung enthält die Reihe derselben noch sehr Ungleichwerthiges.

Die Apparate zur Bestimmung der Feuergefährlichkeit des Petroleums beruhen im Wesentlichen auf zwei verschiedenen Grundprincipien. Bei den Apparaten der einen Kategorie wird die Dampfspannung gemessen, welche das Petroleum bei bestimmten Temperaturen zeigt, bei denen der andern Kategorie der Temperaturgrad bestimmt, bei welchem das Petroleum Feuer fängt; dort wird also auf die Feuergefährlichkeit indirect geschlossen, hier wird sie direct ermittelt.

Als der ersten Gattung angehörend werden wir nur den wichtigsten Repräsentanten, den Salleron-Urbain'schen Apparat eingehender besprechen.

Die überwiegende Mehrzahl der Apparate gehören aber der zweiten Kategorie an und beruhen auf der Ermittlung des s. g. »Entflammungspunktes«, in England und Nordamerika »flashing point« genannt. Es ist dies derjenige Temperaturgrad, bei welchem das Petroleum an die über ihm befindliche Luft so viel Dämpfe abgibt, dass ein entflammbares Gemisch entsteht. Ein anderer, in Amerika manchmal noch ermittelter, bei uns selten angegebener Punkt ist der »Entzündungspunkt« — burning point —, worunter man denjenigen Temperatur-

grad versteht, bei welchem durch Annäherung eines Flämmchens das Petroleum selbst sich entzündet und weiterbrennt.

Bei der Construction der meisten Apparate ist nur auf die Bestimmung des ersteren, des Entflammungspunktes, Bedacht genommen, welcher zur Beurtheilung der Feuergefährlichkeit auch offenbar der wichtigere von beiden ist, weil schon mit ihm die eigentliche Explosionsgefahr beginnt. Demgemäss haben auch wir bei unseren Versuchen immer nur diesen Punkt allein berücksichtigt.

Ganz allgemein bestimmt man den Entflammungspunkt dadurch, dass man in einem mit dem zu prüfenden Petroleum mehr oder weniger gefüllten, offenen oder geschlossenen Gefäss so lange erwärmt, bis bei Annäherung irgend eines Zündmittels ein vorübergehendes Aufflammen oder eine Explosion über dem Oelniveau eintritt.

Es ist von vornherein einleuchtend, dass dieser Punkt verschieden gefunden werden muss, je nachdem das Petroleumgefäss ganz oder nur theilweise angefüllt, offen oder geschlossen ist, je nachdem das Petroleum selbst ruhig bleibt oder bewegt wird, je nachdem die darüber befindliche Luft ein im Verhältniss zum Oel grösseres oder kleineres Volum einnimmt, stagnirend oder strömend ist, je nachdem sich dieselbe also mehr oder weniger mit den aus dem Petroleum entwickelten Dämpfen beladen hat und vor Allem je nach der Entfernung des Zündungsmittels vom Oelniveau. Als weitere Beeinflussungen des Entflammungspunktes gesellen sich noch hinzu: Art, Intensität und Umfang des Zündungsmittels, Zeitdauer seiner Einwirkung, Form, Dimensionen und Material des Oelbehälters und grössere oder geringere Langsamkeit und Gleichmässigkeit der Erwärmung. In dem Maasse als nun diese Verhältnisse bei den verschiedenen Apparaten variiren, wird auch der Entflammungspunkt bald höher bald niedriger gefunden werden und selbst bei einem und demselben Apparat kann dies geschehen, wenn in einer oder mehrerer der genannten Beziehungen abweichend manipulirt wird.

Bei den hierher gehörigen Apparaten hat man wieder zu unterscheiden zwischen solchen mit offenem und solchen mit geschlossenem Petroleumbehälter. Von den ersteren haben wir als die wichtigsten Repräsentanten nur den alten offenen Apparat von Tagliabue, den dänischen Apparat und den Saybolt-Tester näher geprüft; von den letzteren, den geschlossenen Apparaten, haben wir in unsere Versuchsreihe aufgenommen: den geschlossenen Apparat von Tagliabue in älterer und neuerer Construction, die Apparate

von Abel, Sintenis, Parrish in älterer und verbesserter Construction, Bernstein, Engler, V. Meyer und Haass. Wir gehen jetzt zur Einzelbesprechung dieser Apparate über.

Apparate, bei welchen die Dampfspannung des Petroleums gemessen wird.

Wir betrachten hier genauer nur den Apparat von Salleron-Urbain.*) Derselbe wird hauptsächlich in Frankreich gebraucht und existirt in einer älteren und einer neueren Construction. Wir haben nur einen solchen letzterer Gattung der Prüfung unterzogen.

Beschreibung des Apparates. Auf Taf. I Fig. 1 und 2 ist derselbe abgebildet. Er besteht aus der messingenen, resp. kupfernen Büchse A, von deren Boden eine oben konisch verlaufende Säule D sich erhebt; auf die Büchse passt hermetisch die aufgeschliffene Deckplatte dd; letztere trägt, wie Fig. 2 veranschaulicht, ein ebenfalls aufgeschliffenes Gleitstück C, welches um den oberen Theil von D drehbar ist; dasselbe wird durch Schraubenmutter n auf Säule und Deckplatte angepasst. In dem Gleitstück C befindet sich noch die cylindrische Kammer B; sie ist von oben mittelst des durch Gummiring gedichteten Schraubenkopfes p geschlossen; nach unten kann sie durch Drehung von C mit der in der Deckplatte befindlichen Oeffnung o in Communication gesetzt werden, während sie bei der in Fig. 2 skizzirten Stellung durch die Deckplatte nach unten abgeschlossen ist. Ferner sind noch in der Deckplatte dd hermetisch eingeschraubt: Das Thermometer t, das in mm getheilte, ca. 35 cm lange Steigrohr m, sowie endlich eine Regulirvorrichtung l; diese letztere besteht aus einer Stopfbüchse, in welcher ein Kolben r auf- und niedergeschraubt werden kann, um dadurch den Wasserstand im Steigrohr m bei Beginn des Versuches auf Null einzustellen.

Gebrauchsanweisung. Man bringt in Büchse A 50 cc Wasser, schraubt mittelst n die Deckplatte dd und das Gleitstück C darauf und stellt hierbei letzteres so, dass Kammer B unten abgeschlossen ist. Durch Einfetten der aufeinander geschliffenen Theile muss für hermetische Dichtung gesorgt werden. Hierauf wird B mit dem zu prüfenden Petroleum nahezu angefüllt, mit Deckelschraube p verschlossen und der ganze

*) Diese Zeitschr. 5, 247. — Dingler's polyt. Journ. 181, 397. — Deutsch. Ind.-Ztg. 1866, 164. — Wagner's Jahresber. 1866, 671. — Biel: Dingler's polyt. Journ. 232, 354 ff.

Apparat in erwärmtes Wasser eingetaucht, bis die Temperatur bei demjenigen Thermometergrad constant geworden ist, bei welchem die Bestimmung vorgenommen werden soll. Mittels Regulirschraube *r* wird alsdann der Wasserstand im Steigrohr *m* auf den Nullpunkt eingestellt und schliesslich das Gleitstück *C* verschoben, so dass jetzt Kammer *B* mit Deckelöffnung *o* communicirt. Indem sich nun das aus *B* ausfliessende Petroleum auf dem Wasser in Büchse *A* ausbreitet, steigt das Wasser in *m* auf eine der Dampfspannung des Oeles bei der herrschenden Temperatur entsprechende Höhe, welche abgelesen wird. Durch Vergleichung dieser Zahl mit der bekannten Spannung der Dämpfe eines Normalpetroleums bei gleicher Temperatur soll nun auf die Feuergefährlichkeit des Oeles geschlossen werden. Zu diesem Zwecke ist dem Apparat eine Tabelle beigegeben, welche die diesem Normalpetroleum zukommenden Dampfspannungen in *mm* für verschiedene Versuchstemperaturen enthält.

Die beschriebene Methode beruht auf der Voraussetzung, dass die Zahlen, welche die Spannung der Petroleumdämpfe ausdrücken, den Temperaturgraden der Entflammbarkeit bei allen Petroleumsorten parallel laufen.

Da von vornherein zu vermuthen war, dass diese Voraussetzung bei Gegenwart von Bestandtheilen verschiedener Flüchtigkeit nicht zutrifft, indem die Anwesenheit schon eines geringen Quantum eines sehr leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffs einerseits in Folge stärkerer Verdampfung bei der Erwärmung auch einen entsprechend grösseren, durch eine Wassersäule messbaren Druck verursachen kann, ohne dass andererseits diese Dampfmenge schon genügend ist, um mit Luft ein explosives Gemisch zu bilden, so haben wir uns künstlich 4 Petroleumsorten in der Weise dargestellt, dass wir aus einem käuflichen Standard-white Petroleum leichtersiedende Fractionsantheile mit schwerersiedenden in verschiedenen Verhältnissen derart mengten, dass die Gemische den gleichen Entflammungspunkt zeigten, welcher mit den zuverlässigsten Entflammungsapparaten zu $28\frac{1}{2}$ bis $29\frac{1}{2}$ ° C. bestimmt wurde. Diese 4 Sorten wurden nun bei je 2 Temperaturen in dem Salleron'schen Apparat wiederholt geprüft; die Einzelbestimmungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

I.	II.	III.	IV.
Herzbestandtheile, Fraction von ca. 170–220° C.	Mittlere Theile, Fraction von ca. 150–275° C.	Ursprüngliches Standard-white Petroleum.	Mischung aus 97 % der über 275° C. siedenden Theile und 3 % eines über 65° C. zu sieden be- ginnenden Petro- leumäthers.

Dampfspannung in mm Wassersäule.

bei 28° C.	bei 40° C.	bei 28° C.	bei 40° C.	bei 28° C.	bei 40° C.	bei 28° C.	bei 40° C.
75	130	104	155	120	160	178	204
78	120	103	140	116	160	164	209
65	125	105	150	116	165	161	195
77	130	104	155	121	163	—	194
82	—	—	145	116	170	—	205
—	—	—	—	122	165	—	—
—	—	—	—	—	172	—	—
Im Mittel = 75	126	104	149	118	165	168	201

Durch vorstehende Zusammenstellung wird unsere oben ausgesprochene Vermuthung, dass ein geringer Procentsatz leichtflüchtiger Antheile, trotz gleicher Entflammbarkeit der betreffenden Oele, eine unverhältnissmässige Vergrösserung der Dampfspannung bewirkt, zur Evidenz bestätigt.

Dass keine constante einfache Proportionalität zwischen Dampfspannungen und Entflammungstemperaturen besteht, lässt sich ausserdem auch schon aus Untersuchungen, die Biel in neuerer Zeit veröffentlicht hat (Dingler's polyt. Journ. **232**, 354 ff.) ableiten. Wir stellen hier die von ihm bei Prüfung verschiedener Petroleumsorten erhaltenen Zahlen zusammen, deren auffallende Widersprüche ohne Weiteres einen Beleg für das Gesagte geben.

	Dampfspannung in mm Wassersäule des Salleron'schen Apparates bei 35° C.	Entflammungs- punkt in ° C.
Standard-Oel	160	26.
Astral-Oel	5	48.
Kaiser-Oel	13	44.
Russisches Kerosin No. o	201	26.
« « « A	73	28.

		Dampfspannung in <i>mm</i> Wassersäule des Salleron'schen Apparates bei 35° C.	Entflammungs- punkt in ° C.
Russisches Kerosin	No. B	45	30.
«	«	«	«
«	C	95	25.

Aus unserer Versuchsreihe (S. 6) geht ausserdem noch hervor, dass diejenigen Petroleumsorten, bei deren Raffination in sorgfältiger Weise die zu hoch und zu niedrig siedenden Theile entfernt wurden, sich durch eine verhältnissmässig geringe Dampfspannung kennzeichnen; denn, wie aus jener Tabelle hervorgeht, zeigt die Dampfspannung des käuflichen Petroleums (III) gegenüber den daraus gewonnenen Herzbestandtheilen (I) ein plus von 43 resp. 39 *mm*. Hiernach dürfte die Dampfspannung zwar immerhin ein beachtenswerthes Kriterium für Beurtheilung der Qualität eines Petroleums in der angedeuteten Beziehung abgeben, da aber, wie ausserdem unsere Versuchsreihe zeigt, die Differenz in der Dampfspannung zweier Oele von gleichem Entflammungspunkt (I. und IV.) 93 resp. 75 *mm* beträgt, so scheint es uns durchaus unstatthaft, aus der Dampfspannung irgend welchen Schluss auf die Entflammbarkeit zu ziehen.

Schliesslich machen wir noch auf eine Reihe von Missständen beim Gebrauch des Apparates aufmerksam, die theils durch eine verbesserte Construction beseitigt werden könnten, theils jedoch als unvermeidlich der Methode selbst anhängen. Hierher gehört z. B. das erschwerte Einstellen des Wassers im Steigrohr auf Null, wobei wegen des zu kurzen Regulirkolbens r dem Ausgleich des Ueberdrucks häufig noch an einer andern Stelle, beispielsweise durch vorübergehendes Abschrauben des Thermometers, nachgeholfen werden muss. Es müssen alle Vertiefungen auf der inneren Deckelseite jedesmal sorgfältigst von anhaftendem Petroleum gereinigt werden, da bei Zurückbleiben einer auch nur minimalen Oelmenge, zu Folge schon zuvor gebildeten Petroleumdampfes, die Spannung der hineingebrachten Probe scheinbar vermindert wird. Ebenso ist das jedesmalige Einfetten der Verschlussflächen und das Manipuliren unter Wasser lästig, und die Herstellung der gewünschten Temperatur in gleicher Höhe im Innern des Apparates und im Warmwasser, besonders bei höheren Wärmegraden, schwierig. Ueberhaupt stellt die richtige Behandlung des Apparates erhebliche Anforderungen an die Sorgfalt und Geschicklichkeit des Manipulirenden, so dass schon aus diesem Grunde der Apparat sich zu allgemeiner Einführung nicht empfiehlt.

Auf dem gleichen Princip der Messung der Dampfspannung beruhen auch noch die von van der Weyde*) und Meusel**) vorgeschlagenen Apparate. Da dieselben jedoch, sowie das zu gleichem Zweck empfohlene Geissler'sche Vaporimeter,***) theils ungenauere theils kleinere Ausschläge in der Druckhöhe geben, wie der Salleron'sche Apparat, so können sie noch viel weniger wie dieser als zur Bestimmung der Feuergefährlichkeit brauchbare Vorrichtungen gelten.

Apparate, bei welchen der Entflammungspunkt bestimmt wird.

Zu allen hierher gehörigen Untersuchungen bedienten wir uns jeweils derselben drei Petroleumsorten, einer von niederer, einer von mittlerer und einer von schwererer Entflammbarkeit, welche, nach den besten Methoden in geschlossenen Apparaten geprüft, im Mittel die folgenden Entflammungspunkte ergaben:

Sorte A: bei 22° C.

« B: « 29° C.

« C: « 40° C.

Zur Erhöhung der Sicherheit der Resultate wurden die einzelnen Proben jeweils doppelt in der Weise durchgeführt, dass die vom Einen von uns erhaltenen Zahlen wechselseitig durch den Andern controlirt wurden. Ausserdem wurden auch noch die Thermometer sämmtlicher Apparate mit einem Normalthermometer verglichen.

A. Apparate mit offenem Petroleumbehälter.

Bei denselben wird allgemein ein offenes Gefäss, welches ganz oder theilweise mit Petroleum gefüllt ist, so lange erwärmt, bis über dem Oelniveau entflammbare Dämpfe auftreten.

Tagliabue's offener Petroleumprüfer.†) Derselbe war bis vor Kurzem, wo er durch den Saybolt-Tester verdrängt wurde, bei der Controle des Petroleums in den Vereinigten Staaten gebräuchlich und

*) Diese Zeitschr. **11**, 338. — Polyt. Centralbl. 1872, 138. — Dingler's polyt. Journ. **202**, 301. — Deutsch Ind.-Ztg. 1871, 478. — Wagner's Jahresber. 1871, 862.

**) Polyt. Centralbl. 1872, 310. — Deutsch. Ind.-Ztg. 1872, 155. — Chem. Centralbl. 1872, 234. — Wagner's Jahresber. 1872, 847.

***) Bolley-Kopp: Handb. d. techn.-chem. Untersuchungen 5 Aufl. p. 740.

†) Chandler: Report of Petrol. New-York 1871, 36. — Schottky: Chem. Ztg. 1879, 194.

wird auch jetzt noch in Deutschland mit unwesentlichen Abänderungen und unter verschiedenen Benennungen benutzt.

Beschreibung. Auf Tafel I Fig. 3 stellt A den messingenen Wasserkessel dar, welcher auf Gestell B mittelst Lampe C erwärmt wird. Das gläserne Petroleumgefäß D, in welches das Thermometer E an dem Stativ F verschiebbar eintaucht, ist in den Ring des Wasserkessels so eingehängt, dass es nicht darüber hervorragt.

Gebrauchsanweisung. Man bringt in A so viel kaltes Wasser, dass dessen Niveau, bei eingesenktem Petroleumgefäß D, bis nahe an den Rand steigt, füllt hierauf D gleichfalls bis an den Rand mit dem zu prüfenden Oel vorsichtig an, so dass der Rand nicht benetzt wird, senkt darauf das Thermometer so tief ein, dass dessen Kugel gerade untertaucht und zündet die Lampe C an. In Amerika war es üblich, nur auf vorgeschriebene, in bestimmten Intervallen liegende Temperaturen zu erwärmen und bei diesen die Prüfung auf Entflammbarkeit (fire test) auszuführen; da wir jedoch den Apparat nach seiner allgemeinen Brauchbarkeit beurtheilen wollten, haben wir von speciellen Vorschriften bezüglich der Erwärmung abgesehen und diese letztere bei unseren Proben nur so langsam geleitet, dass die Temperatur des Wasserbades der des Oeles um höchstens 5° C. voraus war, was sich durch geeignetes zeitweiliges Wegziehen der Lampe leicht einhalten lässt. Sobald das Oel die Temperatur erreicht hat, bei der man zu prüfen beginnen will, führe man ein dünn zugespitztes, mit nur kleiner Flamme brennendes Holzstäbchen — selbstverständlich kann hierzu auch ein entsprechend kleines bewegliches Gasflämmchen dienen — langsam und ruhig in einer Entfernung von ca. 12 mm über die Oberfläche des Petroleums hin; findet das erste Mal noch keine Entflammung statt, so wiederholt man unter langsamer Steigerung der Temperatur von Grad zu Grad die beschriebenen Operationen, bis ein kurzes, von selbst wieder erlöschendes Aufflammen (der flashing point der Amerikaner) eintritt. Luftbläschen, welche sich etwa an den Rändern des Oelgefäßes ansetzen, sind zu entfernen und selbstverständlich ist die Oberfläche des Petroleums während der ganzen Probe vor Luftzug zu hüten.

Versuchsergebnisse. Die mit den 3 Versuchssäulen (s. oben) erhaltenen Entflammungspunkte sind in folgender Tabelle*) zusammengestellt.

*) In dieser Tabelle, wie in allen folgenden, bedeuten die einzelnen Zahlen jeweils die Einzelbestimmungen in Centesimalgraden.

Entfernung des brennenden Hölzchens vom Oelniveau.	A.	B.	C.
ca. 12 mm, nach Vorschrift von Haltermann. *)	38,8	48,8	57,2
	36,6	47,2 47,7	58,8
circa 8 mm.	33,3	43,3	54,4
		44,4	
circa 5 mm.	30,5	40,6	51,6
		43,3	
Rasche Annäherung auf circa 1 mm.	23,8	30,5	46,6
	22,7	32,2	45,5

Hierbei haben wir in der Entfernung des brennenden Holzspans vom Oelniveau absichtlich Variationen eintreten lassen, um zu untersuchen, ob nicht Differenzen dieser Entfernungen, wie sie bei praktischem Gebrauch kaum zu vermeiden sind, erhebliche Unterschiede in den Entflammungspunkten zur Folge haben.

Aus vorstehender Tabelle geht nun hervor, dass auch bei sorgfältiger Ausführung der Proben für die gleichen Abstände des Flämmchens vom Oelniveau die Resultate unter sich schon um einige Grade differiren, insbesondere aber, dass eine nur wenige Millimeter betragende Vergrößerung resp. Verkleinerung dieser Abstände ein bedeutenderes Herauf- resp. Herunterrücken des Entflammungspunktes zur Folge hat.

Was die Methode im Allgemeinen betrifft, so ergibt dieselbe, verglichen mit den Proben in geschlossenen Apparaten besserer Construction, selbst dann noch zu hohe Entflammungstemperaturen, wenn man mit dem Flämmchen das Oelniveau fast berührt. Für den gewöhnlichen Gebrauch dürfte es jedoch nicht rathlich sein, dem Petroleum so nahe zu kommen, da man in diesem Falle Gefahr läuft, durch lokale Erhitzung und Dampfbildung die Entflammungstemperatur zu erniedrigen. Wenn trotzdem, wie die Tabelle zeigt, bei den ausgeführten Proben sogar in letzterem Falle zu hohe Entflammungstemperaturen gefunden worden, so ist der Grund nur darin zu suchen, dass durch Luftströmungen, welche bei dem erwärmten Apparat unvermeidlich sind, die durch keine überragenden Gefässwände geschützten entzündlichen Dämpfe fortgeführt werden. Bei wachsender Entfernung des Flämmchens macht sich selbstverständlich der letztgenannte Einfluss in noch höherem Maasse

*) Schottky: Chem.-Ztg. 1879, 194.

geltend, ganz abgesehen davon, dass hier natürlich die rasche Abnahme des Gehaltes der Luft an Petroleumdämpfen nach oben hin an sich schon den Entflammungspunkt erhöht.

Dänischer Petroleumprüfer. Derselbe ist dem eben beschriebenen sehr ähnlich und unterscheidet sich blos dadurch, dass das Petroleumgefäß nur theilweise angefüllt wird und statt von Glas von Kupfer ist, wie sämmtliche Theile des Apparates. Die einfache Construction ist aus Fig. 4 auf Taf. I ohne Weiteres verständlich.

Gebrauchsanweisung. Man füllt den Wasserkessel A bis zur Marke m mit Wasser, hängt den Behälter B ein und bringt in letzteren das Petroleum bis zur Marke n. Die Thermometerkugel lässt man auch hier wieder gerade unter das Oelniveau tauchen. Bei langsam geleiteter Erwärmung führt man nun von Zeit zu Zeit das Zündungsmittel — in unserem Fall ein brennendes Holzspänchen — rasch bis nahe an das Oelniveau ein, wobei man zu vermeiden hat, Gefäßwände und Petroleumniveau mit der Flamme zu berühren, bis das erste Aufflammen eintritt. Die Temperatur, bei der dies geschieht, ist der Entflammungspunkt. Für jede neue Probe muss B wieder abgekühlt und auch A mit neuem kaltem Wasser gefüllt werden. Auch hier ist die Erwärmung in gleicher Weise langsam zu steigern, wie dies beim vorhergehenden Apparat schon hervorgehoben wurde.

Versuchsergebnisse.

A.	B.	C.
23	30	43
20	31	45
19,5	29	42
20,5	30	43
21	—	—

Die hier erhaltenen Zahlen kommen zwar den mit den meisten geschlossenen Apparaten erzielten ziemlich nahe, stimmen jedoch unter sich fast noch weniger genügend überein, wie die des vorher besprochenen Apparates. Wendet man aber die in der dänischen Verordnung vorgeschriebene U-förmige Glasröhre an, deren längerer Schenkel mit der Gasleitung verbunden ist, während aus der Spitze des kürzeren das Gasflämmchen derart brennt, dass es bei senkrechtem Einstellen der Röhre auf den Boden des Petroleumgefäßes etwas mehr als 2 cm über das Oelniveau hervorragt, so erhält man, offenbar in Folge dieses grossen Abstandes, viel zu hohe Entflammungspunkte.

Die Petroleumprober von J. Allen*), v. Weise**), Kyll***), Hutton†), Möser††), Ernecke & Hannemann†††) u. A. beruhen in ihrer Construction auf dem gleichen Princip, wie der letztbesprochene Apparat, nämlich: Erwärmung des Petroleums in einem nur zum Theil gefüllten Gefäss, in dessen oberem Theil die entwickelten Dämpfe vor Luftzug geschützt sind, und variiren nur im Material des Petroleumbehälters, als welches bei den Meisten Glas in Anwendung kommt. Alle haben sie den Uebelstand mit dem dänischen Apparat gemein, dass die Einwirkung des Zündungsflämmchens bezüglich Distanz und Zeitdauer nicht gleichmässig genug geschehen kann. Ein von Lenoir & Forster§) gelieferter Apparat unterscheidet sich vortheilhaft von den Uebrigen dadurch, dass als Entzündungsquelle ein kleines, aus dem zu prüfenden Petroleum selbst gespeistes und während der ganzen Probe fortbrennendes Dochtflämmchen dient, welches an einer bestimmten Stelle oben am Rande des Petroleumbehälters und dadurch in constanter Entfernung vom Oelniveau angebracht ist. Doch scheint auch dieser Apparat, welchen wir keiner besonderen Prüfung mehr unterziehen konnten, mit einem principiellen Fehler behaftet zu sein, indem nämlich die Entfernung des Flämmchens vom Oelniveau eine zu grosse ist und in Folge dessen der Entflammungspunkt zu hoch gefunden wird; würde man diesen Abstand aber entsprechend verringern, so käme das Flämmchen dem Petroleum zu nahe und würde durch dauernde Erwärmung von oben her eine niedrigere Entflammungstemperatur finden lassen, als sie dem normal erwärmten Oele zukommt.

Hierher gehört auch noch das von Höfer§§) beschriebene und nach ihm in den amerikanischen Raffinerien eingeführte Verfahren, nach welchem ein kleines Quantum des Oeles in kleinem Blechgefäss auf Wasser, das auf die Probetemperatur erwärmt ist, geschichtet, damit umgerührt

*) Deutsch. Ind.-Ztg. 1868, 437. — Wagner's Jahresber. 1868, 729.

**) Polyt. Centralbl. 1871, 378. — Chem. Centralbl. 1871, 327. — Deutsch. Ind.-Ztg. 1871, 163. — Wagner's Jahresber. 1871, 863.

***) Hannov. Monatsschr. von Skalweit 1879, 92. — Siehe auch Leybold's Preisverz. 1880, No. 1572

†) Dingler's polyt. Journ. **192**, 261.

††) Dessen Gebrauchsanweisung (Darmstadt, Marienpl. 7).

†††) Deutsch. Ind.-Ztg. 1870, 19. — Wagner's Jahresb. 1870, 707 u. 709.

§) Chem. Ztg. 1879, 205. — Siehe auch deren Katalog No. 3044.

§§) Ber. d. österr. Commission über d. Weltausstell. in Philadelphia „die Petroleum-Industrie Nord-Amerika's“ S. 143.

und schliesslich wie sonst entflammt wird. Diese Methode leidet, abgesehen von den bereits gekennzeichneten Missständen der offenen Apparate überhaupt, noch an dem weiteren, dass, wie wir uns durch Versuche überzeugt, die beigemischten Wasserdämpfe erhebliche Fehler verursachen.

Saybolt-Tester. *) Dieser Apparat, der in neuerer Zeit seitens der amerikanischen Petroleum-Inspectoren adoptirt worden ist, unterscheidet sich von dem offenen Tagliabue nur dadurch, dass als Entzündungsquelle an Stelle des brennenden Spänchens der elektrische Funke in Anwendung kommt.

Beschreibung. Der Apparat ist Taf. I Fig. 5 mit allem Zubehör abgebildet. A ist ein Holzkasten mit Deckel B, C ein oberer Boden zum Herausnehmen. Auf demselben werden die übrigen Apparatheile aufgestellt bzw. bei Transport des Apparats unter demselben geborgen. D D sind die Deckel zweier in dem Kasten stehenden Chromsäure-Elemente, h ein Stromunterbrecher in Form einer Druckfeder mit Isolirknopf, E ein Inductionsapparat, von welchem aus die Leitung e e und e, e, zur Funkenentladung über den Petroleumprüfer F führt; a ist das Thermometer des Oelbehälters, a, dasjenige des Wasserbades. Die übrigen Details von F ergeben sich aus Fig. 6. Dabei ist b der gläserne Petroleumbehälter von 5 cm Lichtweite und 5 cm Höhe, c ein kleiner durch die Messingstifte d d gehaltener Balken aus Ebonit, f f zwei Messingstreifen, gegen die Mitte zu in Platindrähten endigend, die den Ebonitbalken nach unten durchdringen und sich unterhalb so gegenüberstehen, dass der Funke auf eine Entfernung von ca. 1—2 mm überspringen muss. Durch ein in der Mitte des Balkens befindliches Loch kann man sich von dem Ueberspringen des Funkens überzeugen.

Gebrauchsanweisung nach der dem Apparat beigegebenen Vorschrift für die amerikanischen Inspectoren. Man füllt F so weit mit Wasser, dass der Oelbehälter fast bis zum Rand eintaucht, erwärmt auf 100° F. (38° C.), nimmt die Lampe weg und setzt den Oelbehälter ein. Dieser ist bis auf ca. 3 mm unter den Rand, der mittelst Fließpapiers von anhaftendem Petroleum befreit sein muss, angefüllt; auch etwa vorhandene Luftbläschen müssen sorgfältig von der Oberfläche des Oels entfernt werden. Nachdem man nun das Thermometer, so

*) Chem. Industrie 1880, 55. — Holly in Zeitschr. f. d. chem. Grossgew. 1879, 63. — Siehe auch den Prospect: „The Saybolt-Tester, Lockwood, Broth. & Holly“, New-York.

dass dessen Kugel noch gerade bedeckt ist, eingesenkt hat und die Temperatur des Oels auf 90° F. (32° C.) gestiegen ist, lässt man durch einen ganz kurzen Druck auf den Stromunterbrecher den Funken überspringen und wiederholt, nachdem man die Lampe wieder untergesetzt hat, das Ueberspringen von 2 zu 2 oder 3 zu 3° F. bis Entflammung eintritt.

Die leichte Ueberwachung und Handhabung des Apparates ermöglicht es, mehrere Proben nebeneinander auszuführen; auch lassen sich mittelst eines Inductionsapparates durch Anbringung von Verbindungs- und Unterbrechungsvorrichtungen die Funken für mehrere Apparate zu gleicher Zeit erzeugen.

Versuchsergebnisse. Wie der offene Apparat von Tagliabue zeigt auch der Saybolt-Tester den Missstand, dass er zu hohe Entflammungstemperaturen ergibt, während die Einzelbestimmungen unter sich bei diesem Apparat, zu Folge gleichbleibender Entfernung und Intensität der Entzündungsquelle, wesentlich übereinstimmender ausfallen. Die mit den drei Versuchsölen ausgeführten Proben ergaben die folgenden Temperaturgrade (Celsius):

A.	B.	C.
31,7	36,6	52,7
31,4	36,1	48,8
31,5		
30,6		

Derartige übereinstimmende Resultate sind jedoch nur dann zu erzielen, wenn man bei den einzelnen Versuchen das Oel auf das allersorgfältigste auf gleiche Niveau-Höhe bringt; schon Schwankungen des Oel-Niveaus um 1 mm unter oder über die normale Höhe bedingen, wie wir uns durch Versuche überzeugt haben, auch hier Abweichungen in den Entflammungstemperaturen um einige Grade. Im Uebrigen haften dem Apparat, abgesehen von der Art und Weise der Entzündung, alle Missstände an, auf die weiter oben bei Beschreibung des offenen Apparats von Tagliabue schon aufmerksam gemacht worden ist.

B. Apparate mit geschlossenem Petroleumbehälter.

Hierbei wird im Allgemeinen eine Probe des Petroleums in einem abgeschlossenen Behälter so lange erwärmt, bis sich in dem leeren Theil des Gefäßes entflammbare Dämpfe gebildet haben. Die Art und Weise,

wie die Entflammbarkeit der Dämpfe constatirt wird, ist sehr verschiedenen und bedingt die zahlreichen Modificationen dieser Methode.

Tagliabue's geschlossener Petroleumprüfungsapparat (Pyrometer)*). Derselbe existirt in einer älteren und einer neueren Construction, welche wir beide der Prüfung unterzogen haben.

Beschreibung der Apparate. a. Aeltere Construction. Der Apparat ist Taf. I Fig. 7 abgebildet und besteht aus dem Wasserkessel A, dem Petroleumbehälter B, beide aus Messingblech. Letzterer ist mittelst übergreifenden Deckels verschliessbar und es befinden sich in dem Deckel die folgenden Vorrichtungen: Die Haube C mit Ausschnitt a, der kleine Schieber b, vermittelt dessen man ein darunter befindliches kleines Loch nach Belieben öffnen oder verschliessen kann, endlich das Thermometer D. Der Wasserkessel sitzt auf Gestell E und wird durch Spirituslampe F erwärmt.

b. Neuere Construction. Abgesehen davon, dass die beiden Kessel für Wasser und für Oel von cylindrischer Form und etwas tiefer sind, unterscheidet sich diese neuere Construction von der älteren wesentlich nur durch die Einrichtung des Deckels, welcher Fig. 8 besonders abgebildet ist. Dabei ist a a der auf der einen Seite durchbrochene Deckel, b b ein Drehschieber, durch den die durchbrochene Deckelseite verschlossen, bezw. durch einen Druck auf Knopf c und Feder e freigelegt und dann mittelst des Griffs g geöffnet werden kann; ff sind zwei kleine Löcher, die bei herabgedrückter Feder ebenfalls geöffnet sind; C ist auch hier die Haube; das Thermometer ist in der festen Deckelseite befestigt.

Gebrauchsanweisung. Der Oelbehälter wird bis an den Rand gefüllt und das ebenfalls vollgefüllte Wasserbad mittelst der mit nur niedriger Flamme brennenden Spiritusflamme ganz langsam angewärmt. Sobald das Thermometer eine bestimmte Temperatur anzeigt, führt man durch Ausschnitt a ein kleines Flämmchen in die Haube C ein, indem man gleichzeitig Schieber b (Fig. 7) so verschiebt, resp. bei der neueren Construction derart auf den Knopf c (Fig. 8) drückt, dass durch die Löcher b oder ff Communication nach aussen stattfindet. Von Grad zu Grad wird mit Einführung des Flämmchens fortgefahren, bis Entflammung erfolgt.

*) Chandler, Report on Petrol. etc. 36. — Hannov. Monatsschr. von Skalweit 1879, 95. — Bolley's Handb. d. techn.-chem. Unters., 4. Aufl. 607; 5. Aufl. 667.

Versuchsergebnisse. Da wir uns bei Vorversuchen davon überzeugt hatten, dass die Resultate, je nach Art und Weise der Einführung und nach Intensität des Zündungsflämmchens, sehr stark differiren, beschränkten wir uns darauf, diese Umstände bei einer Oelsorte genauer zu verfolgen. Die mit Versuchsöl B erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Aelterer Apparat	Neuerer Apparat
a) Mit brennendem Holzspahn	32,5; 33
b) Mit kleinem, rasch eingeführtem Gasflämmchen	33,4; 34,2
c) Mit mittelgrossem, langsam eingeführtem Gasflämmchen	32,5; 31,5; 32,2
d) Mit grösserem, langsam eingeführtem Gasflämmchen	29
e) Mit 8 mm langem Gasflämmchen:		
α) aufwärts eingeführt, langsam	37; 36	—
β) horizontal eingeführt, langsam	29	—
" " rasch	36
γ) abwärts eingeführt, langsam	24; 24,5	26,6; 25,5
f) Mit 4 mm langem, horizontal eingeführtem Gasflämmchen, langsam	32
rasch	39,4

Obige Versuche beweisen, dass die Entflammungstemperatur ganz wesentlich beeinflusst wird durch die Zeitdauer, während welcher man das Zündungsmittel in der Haube verweilen lässt, sowie durch Grösse und Richtung des eingeführten Flämmchens. Diese Einflüsse führten beispielsweise bei kleinerem, rasch und horizontal eingeführtem Zündungsflämmchen zu einer Entflammungstemperatur von 39,4°, während das gleiche Öl bei doppelt so grossem, langsam und abwärts eingeführtem Flämmchen im Mittel schon bei 25° C. entflammte, also zu der bedeutenden Differenz von über 14° C. Sind auch die Differenzen bei den übrigen Bestimmungen weniger gross, so sind sie selbst bei geringeren, in praxi kaum zu vermeidenden Schwankungen dieser Umstände schon so erheblich, und dadurch ausserdem noch so der Willkür des Operirenden ausgesetzt, dass dieser Apparat, in alter und neuer Form, für Bestimmungen, wie sie zur Beurtheilung der Feuergefährlichkeit eines Oels nothwendig sind, als unbrauchbar bezeichnet werden muss.

Was speciell die ältere gegenüber der neueren Construction betrifft, so können wir die letztere durchaus nicht als eine Verbesserung der

ersteren anerkennen, indem durch die complicirtere Einrichtung des Deckels das jedesmal nothwendige Reinigen bedeutend erschwert wird und ausserdem durch die grössere Metallmasse desselben viel leichter eine Ueberhitzung des Oels von oben her stattfindet.

Als misslich muss schliesslich noch bezeichnet werden, dass durch das vorgeschriebene Vollfüllen des Oelbehälters bis zum Rand, was ein jedesmaliges Uebertreten des Oels an den Deckel zur Folge hat, ein sauberes Arbeiten unmöglich ist.

Apparat von Abel.*) Es ist dies derjenige Apparat, welcher, nach neuestem Abkommen zwischen amerikanischen und englischen Petroleuminteressenten, der Prüfung der für England bestimmten Sendungen zu Grunde gelegt wird.

Beschreibung. In Fig. 9 auf Taf. I ist D ein kupferner, auf eisernem Dreifuss sitzender, cylindrischer Mantel; in demselben ist das aus den beiden kupfernen Cylindern BB und CC bestehende Wasserbad so eingesetzt, dass dasselbe, während es unten auf dem eisernen Ringe gg aufsitzt, mit der aufgelötheten runden Kupferplatte KK zugleich den Mantel D oben abschliesst. E ist die Spirituslampe zum Erwärmen, f ein Trichter zum Füllen des Wasserbades, e ein in dasselbe eingesetztes Thermometer. In der Mitte der Kupferplatte KK befindet sich eine kreisförmige, zur Verhinderung der Wärmeleitung mit einem Ebonitring eingefasste Oeffnung, in welche der aus Messing oder Kanonenmetall gefertigte Petroleumbehälter A, in den luftgefüllten Hohlraum H des Wasserbades herabhängend, eingesetzt wird.

Dieser Petroleumbehälter A trägt im Innern eine Einfüllmarke a und ist durch einen dicht schliessenden Deckel abgeschlossen, durch welchen das Thermometer b bis in's Innere hinabreicht; auf dem Deckel ist ferner noch, in zwei Stützen um eine horizontale Achse beweglich, das kleine, mit verlängerter Schnauze versehene Oellämpchen c aufgehängt; schliesslich befinden sich im Deckel noch drei rechteckige Oeffnungen — eine in der Mitte von 10:13 und zwei diametrale von je 5:7 mm — welche durch einen mit entsprechenden Auschnitten versehenen Schieber d geschlossen und geöffnet werden können. Beim Aufziehen des Schiebers wird nun durch einen an demselben sitzenden Stift das bewegliche Lämpchen c so auf die Seite gekippt, dass seine Schnauze

*) Neue Wochenschr. f. Oel- und Fettw. 1879, 105. — Zeitschr. f. d. chem. Grossgew. 4, 63.

gerade bis auf die mittlere frei werdende Oeffnung des Deckels hinabreicht; beim Zurückschieben des Schiebers kehrt, gleichzeitig mit dem Schliessen der Deckelöffnungen, das Lämpchen wieder in seine aufrechte Lage zurück.

Eine neuere Ausgabe des Apparates ist für Leuchtgas eingerichtet, welches statt des Oellämpchens als Zündungsmittel dient, und unterscheidet sich diese Construction von der beschriebenen nur dadurch, dass zwischen den beiden Trägern auf dem Deckel, statt des Lämpchens eine hohle Achse sich dreht, welche in ihrer Mitte in eine kleine, einer Löthrohrspitze ähnliche Metaldüse abzweigt und an ihrem einen Ende durch einfaches Ueberziehen eines Gummischlauches mit der Gasleitung in Verbindung gebracht wird. Wo Leuchtgas zu Gebote steht, hat diese Modification den Vorzug grösserer Sauberkeit. Der von uns benutzte Apparat gehörte dieser letzteren Gattung an.

Gebrauchsanweisung. Nachdem das Wasserbad, welches durch Trichter f mit Wasser vollgefüllt wird, bis letzteres durch eine in der Zeichnung nicht sichtbare, ebenfalls in K K befindliche Ausmündung wieder abfließt, auf etwa 54° C. erwärmt ist, wird A bis zur Marke mit dem zu prüfenden Petroleum gefüllt, mit dem Deckel verschlossen und in den Raum H eingesetzt. Der Docht des mit Rüböl gespeisten Lämpchens c ist so zu beschneiden, dass er ein nicht ganz 4 mm langes Flämmchen liefert. Sobald das Thermometer b etwa 19° C. erreicht hat, beginnt man mit der Prüfung, welche darin besteht, dass man von 1 zu 1 oder 2 zu 2 Grad den Schieber d öffnet und schliesst und dadurch das oben beschriebene Spiel des Lämpchens, resp. Gasflämmchens, bewirkt. Dieses Oeffnen und Schliessen soll nach der englischen Gebrauchsanweisung so geschehen, dass der Schieber während dreier Schwingungen eines für diesen Zweck aufgestellten Pendels langsam aufgezogen und während der vierten Schwingung rasch wieder geschlossen wird. Die Temperatur, bei welcher man während eines solchen Oeffnens Entflammung des im oberen Theil von A befindlichen Gasmisches bemerkt, gilt als Entflammungspunkt (flashing point). Es wird noch angegeben, bei Prüfung sehr flüchtiger Sorten den Luftraum H mit kaltem Wasser zu füllen und bei sehr schweren Oelen dieses Wasser von vornherein auf etwa 50° C. zu erhitzen.

Versuchsergebnisse.

	A.	B.	C.
Gasflämmchen 3 bis 4 mm lang:	17,1	23,3	32,7
	16,6	22,2	32,4
	16,0	23,0	33,8
	16,6	22,7	
		23,8	
		22,7	
		22,8	
Gasflämmchen etwas grösser:	—	21,1	—
		22,0	

Auffallender Weise hat dieser Apparat bei allen drei Versuchsölen im Verhältniss zu andern geschlossenen Petroleumprüfern, welche gut übereinstimmende und exacte Resultate lieferten, durchweg zu niedrige Entflammungsergebnisse ergeben. Wir können uns diese Erscheinung nur dadurch erklären, dass durch Wärmestrahlung von den Wandungen des Luftbades H aus eine merkliche Ueberhitzung der starken Metallwände des Petroleumbehälters stattfindet, welche sich auch auf die oberen Theile dieses Behälters überträgt und hier anhaftendes Oel ebenfalls überhitzt und verdampft. Hierzu mag sich noch eine weitere Ueberhitzung durch das Zündungsflämmchen selbst hinzu addiren, da dieses beim Zurückziehen des Schiebers eine messbare Zeit in dem engen Deckelausschnitt verweilt und dabei die Metallränder desselben erwärmt. Letzterer Einfluss dürfte sich namentlich nach wiederholtem Spiel des Flämmchens bemerklich machen. Ob vielleicht auch die Intensität des Gasflämmchens an sich, trotzdem dasselbe bei unsern Versuchen die vorgeschriebene Dimension besass, auf die Erniedrigung des Entflammungspunktes von Einfluss ist, wollen wir dahingestellt sein lassen, obgleich die am Schlusse obiger Tabelle mitgetheilten Zahlen für diese Vermuthung zu sprechen scheinen; jedenfalls aber dürfte nach unsern Erfahrungen dieser Umstand allein zur Erklärung der zweifellos zu niedrigen Entflammungspunkte nicht ausreichend sein.

Als einen weiteren Nachtheil müssen wir bei diesem Apparat, wie schon bei dem offenen dänischen, erwähnen, dass die Entflammung nicht immer deutlich zu sehen ist, indem das helle Zündungsflämmchen die auf einem nur kleinen Raum sich zeigende lichtschwache Feuererscheinung manchmal verdeckt. Lästig und zeitraubend, jedoch durch eine entsprechende kleine Abänderung leicht zu beseitigen, ist schliesslich das

jedesmalige Ein- und Ausgiessen des Wassers, welches wegen zu engen Ein- und Ausflussrohres nur langsam geschehen kann.

Als Vorzüge des Apparates dürften die Uebereinstimmung der Resultate unter sich, das sehr exacte Functioniren des Entflammungsmechanismus, das grosse, eine langsame Erwärmung bedingende Wasserbad, sowie die solide und hübsche Ausführung des Ganzen noch hervorzuheben sein.

Sintenis' Petroleum-Pyrometer.*) Beschreibung. Der sehr billige, aber aus lackirtem Weissblech etwas roh gearbeitete Apparat besteht, wie Fig. 10 auf Taf. I zeigt, aus dem auf Dreifuss befestigten und mit Spirituslämpchen *c* versehenen Wasserbad *B B*, in welches der Petroleumbehälter *A* eingesetzt wird; letzterer trägt einen an einer Stelle des vorspringenden Randes drehbar befestigten convexen Deckel *D* mit seitlich eingestecktem Thermometer *t*; in der Mitte dieses Deckels ist die einfache Entflammungsvorrichtung angebracht, welche aus einer kleinen 3 *mm* weiten, durch Riegelchen *r* verschliessbaren Oeffnung *o* und einer kleinen Dochtdille *d* besteht, welch' letztere so geneigt ist, dass der herausragende Docht, dessen anderes Ende in das Oelgefäss hinabhängt, ca. 7 *mm* oberhalb jener Oeffnung sich befindet.

Gebrauchsanweisung (nach Sintenis). Man fülle *B B* zu ein Drittel mit Wasser und *A* beinahe bis zum Rande mit Petroleum; bei verschlossener Oeffnung *o* beginne man langsam mittelst *c* zu erwärmen und zünde, wenn etwa 10° C. erreicht sind, den Docht *d* an; man beobachte hierauf das Steigen des Thermometers bis zu dem Grade, wo sich der Entflammungspunkt durch ein deutliches Geräusch des explodirenden Gasgemisches oder das dadurch bewirkte plötzliche Erlöschen des Dochtflämmchens einstellt.

Versuchsergebnisse.

	A.	B.
Dochtflämmchen ganz klein:	—	bei 52 noch keine Entflammung.
	—	bei 63 desgleichen noch nicht.
Dochtflämmchen etwas grösser:	33	34; 37,5
Dochtflämmchen noch grösser:	36	35; 35.

*) Dessen Gebrauchsanweisung (Magdeburg). — Hannov. Monatsschr. von Skalweit 1879, 96. — Chem.-Ztg. 1879, 254.

Bei den ganz unregelmässigen Resultaten der vorstehenden Proben, wonach in einem Falle das viel leichter entzündliche Versuchsöl A mit dem sonst um ca. 8 Grad höher entflammenden Oel B fast gleichen Entflammungspunkt ergab, nahmen wir von weiteren Proben mit Sorte C ganz Abstand und stellten nur noch eine kleine Versuchsreihe an, um zu sehen, ob nicht durch Herstellung einer Luftströmung vom Oelniveau nach der Oeffnung o, welche wir durch einen Spalt am Rohrstutz des Thermometers bewirkten, die Resultate exacter ausfallen. Wir erhielten auf solche Weise mit Oel B die Entflammungspunkte 33; 43; 32; 37 und ist somit der Apparat auch mit einer auf eine derartige Abänderung basirten Construction als unbrauchbar zu bezeichnen.

Parrish's Naphtometer.*) Der Apparat ist hauptsächlich in Holland üblich und unterscheidet sich von den bisher beschriebenen wesentlich dadurch, dass das entzündliche Gemisch einem ausserhalb des Petroleumbehälters feststehenden Flämmchen zugeführt wird.

Beschreibung. Auf Taf. I Fig. 11 stellt A einen Petroleumbehälter aus Weissblech, C das Wasserbad, D das Gestell und E die Spirituslampe dar. Behälter A ist verschliessbar mittelst eines eingreifenden Deckels, der die folgenden Details zeigt: den Rohrstutzen d, in dessen Axe eine kleine Dille mit Docht befestigt ist, ferner den Bügel e, an dessen unteren Theil sich die Glasplatte f zum Schutz des Thermometers vor der strahlenden Wärme des brennenden Dochtes anlehnt und endlich die Kammer B, welche nach oben durch entsprechenden Deckelausschnitt mit der umgebenden Luft in directer Verbindung steht. In dieser Kammer befindet sich noch das Loch a, durch welches bei gefülltem Apparat die Luft, und die beiden Ausschnitte b b, durch welche das Petroleum von B aus nach A communiciren kann und umgekehrt. Thermometer C wird in zwei senkrechte Nuten in Kammer B eingestellt.

Gebrauchsanweisung. Wasserbehälter C wird mit kaltem Wasser, Behälter A bis 1 cm unter den Rand mit Petroleum angefüllt und ersterer mittelst der nur 1—1,5 cm hoch brennenden Spirituslampe E langsam erwärmt. Der in dem Petroleumgefäss hängende, in d befestigte Docht wird nun angesteckt, wobei darauf zu achten ist, dass er eine Flamme von nur 6—7 mm gibt. Indem nun die von dem brennenden Docht entweichenden Gase einen Zug hervorbringen, tritt die Luft

*) Diese Zeitschr. 3, 228. — Wagner's Jahresb. 1864, 675; 1865, 749.

von aussen durch a in den leeren Theil des Petroleumgefässes, streicht über das Oel hinweg und führt die gebildeten Dämpfe durch d ab. Sobald so viel Oeldämpfe mitgerissen werden, dass damit ein entzündliches Gemisch entsteht, wird dieses durch das Oelflämmchen entzündet und das Flämmchen selbst erlischt in Folge der entstandenen Luftbewegung. In diesem Moment wird die Entflammungstemperatur abgelesen.

Versuchsergebnisse. Da wir vermutheten, dass der Apparat variable Resultate gibt, je nachdem das Zündungsflämmchen kleiner oder grösser gewählt und mehr oder weniger vor Luftzug geschützt wird, so haben wir unsere Versuchsreihe hauptsächlich mit Rücksicht auf diese Verhältnisse durchgeführt.

Höhe des Zündungs- flämmchens	A.	B.	C.
5 mm	23; 21; 21,2	26,8; 26,5; 26,5; 28; 27	38; 37,5; 36,5; 38
10 "	—	{ 30,7; 29,2; 28,3; 26,5; } { 27; 26,5 }	—
15 "	—	28,5; 27; 26,5; 25,5	—
25 "	20,7; 21	—	39; 36,5; 36,8; 38; 39

Indem wir das Zündungsflämmchen mittelst eines aufgesetzten Glasmantels vor äusserem Luftzug schützten, erhielten wir, bei 15 mm hohem Flämmchen, mit Oel B die Entflammungspunkte 29; 30,5; 30,5. So nach hat sich unsere Vermuthung, dass die Grösse des Entzündungsflämmchens die Entflammungstemperatur beeinflusst, nur in geringem Maasse bestätigt, indem, wie die Tabelle zeigt, bei gleicher Grösse des Flämmchens sonstige Ungenauigkeiten der Methode grössere Differenzen bedingen. Dagegen scheint, wie sich aus den letzterwähnten Versuchen mit aufgesetztem Glasmantel ergibt, der Einfluss der Bewegung der äusseren Luft auf den Entflammungspunkt erheblicher zu sein.

Als eine Unvollkommenheit des Apparates muss noch das Fehlen einer Einfüllmarke für das Oel bezeichnet werden, wodurch beim praktischen Gebrauch kleine Schwankungen in der Niveauhöhe veranlasst werden, welche beträchtlichere Differenzen in den Resultaten zur Folge haben; dies wurde durch folgende mit Versuchsöl B unter sonst gleichen Bedingungen angestellte Proben bestätigt:

Bei Erniedrigung des normalen Niveaus bis zu 10 *mm*: 38; 33

< Erhöhung	<	<	<	um	8	<	22,5
<	<	<	<	<	6	<	26.

Die Proben bei vorschriftsmässiger Niveauhöhe von 1 *cm* unter dem Rand hatten oben im Mittel ca. 28° ergeben und es folgt daraus, dass die Entflammungstemperaturen um so höher ausfallen, je niedriger das Oel in dem Behälter steht.

Jedenfalls verursacht auch das viel zu kleine Wasserbad und das dadurch bedingte Schwanken in der Schnelligkeit der Erwärmung die unter sich so wenig stimmenden Resultate.

Verbessertes Naphtometer. *) Die Unvollkommenheiten des Apparates von Parrish sind nach Möglichkeit in der Construction des Petroleumprüfers vermieden, welcher Taf. I Fig. 12 abgebildet ist. Dabei bedeutet A Wasserbehälter, bestehend aus einem 14 *cm* hohen und eben so weiten eisernen oder kupfernen Cylinder und dem Einsatz B B, welche beide oben durch den hermetisch aufsitzenden Deckel mit einander verbunden sind; a ist der Einfülltrichter, b das Abflussrohr für das Wasser. Das Petroleumgefäss C hängt derart in B B, dass, wie beim Abel'schen Apparat, zwischen beiden ein Luftraum frei bleibt, auch ist der Rand von C mittelst Ebonitrings vor directer metallischer Berührung bzw. Wärmeleitung von B B aus geschützt; q ist das Thermometer, E ein kleiner Glascylinder, der durch Drehung um Scharnier s über den kleinen Ansatz des Deckels gestülpt werden kann. Fig. 13 u. 14 zeigt die einzelnen Theile des Deckels. m m ist ein kleiner Rohrstutzen mit Dochtdille n, welche seitlich eintritt, o o ein Schieber zum Verschliessen bzw. Oeffnen von m m und des Loches p, r ein an den Deckel angelöthetes halbringförmiges Blech, welches bei aufgesetztem Deckel in das Oel eintaucht, so dass die während jedesmaligen Entflammungsversuches durch p eintretende Luft in den durch jenes Blech und die Gefässwandung gebildeten ringförmigen Raum treten muss, um von hier aus durch eine Anzahl von Schlitzten von allen Seiten über das Oelniveau gegen m m zu streichen und die Oeldämpfe zu dem Flämmchen bei n zu führen; x x und z z sind Visirdrähte, deren Spitze die Höhe des Oelflämmchens und der Spiritusflamme angeben.

Gebrauchsanweisung. Man füllt A bis zum Ausfluss bei b mit Wasser, den Oelbehälter bis zur Einfüllmarke mit Oel, setzt den

*) Engler, Correspondenzblatt d. Ver. analyt. Chemiker 1880 No. 18.

Deckel mit geschlossenem Schieber o o auf, stülpt E über den Ansatz m m, entzündet zunächst die Spiritusflamme, alsdann, nachdem das Thermometer noch mehrere Grade unter der muthmaasslichen Entflammungstemperatur zeigt, das Flämmchen bei n und beginnt mit dem Proben. Dabei zieht man Schieber o o zurück, lässt 5 Secunden offen und verschliesst dann rasch wieder. In dieser Weise wird von Grad zu Grad fortgefahren, bis Entflammung eintritt und durch die dabei stattfindende Luftbewegung das Flämmchen bei n erlischt. In diesem Moment wird die Entflammungstemperatur abgelesen. Bei sofortigem Weiterproben hat man durch a nur so lange kaltes Wasser nachzufüllen, bis das warme bei b abgelaufen ist, das Petroleumgefäss mit frischem Oel zu beschicken u. s. f.

Versuchsergebnisse.

A.	B.	C.
23,5	29	39
22,3	29	39,6
23,5	29,5	40,5
	29,7	39,5
	30	
	29,5	
	30,3	
	29,5	

Sowohl unter sich, als auch im Vergleich mit anderen zuverlässigen Resultaten stimmen die gefundenen Entflammungspunkte in befriedigender Weise überein und es functionirt dieser Apparat in der vorliegenden verbesserten Form ungleich sicherer und richtiger als in der älteren Construction. Da ausserdem auch der Mechanismus ein relativ einfacher und die Handhabung eine ziemlich leichte ist, so dürfte der Apparat mit unter denjenigen zu nennen sein, die sich für gewöhnlichen Gebrauch am meisten eignen. Auch in der Hand des Nichtchemikers muss er bei einiger Sorgfalt zufriedenstellende Resultate ergeben; es ist hauptsächlich darauf zu achten, dass der Petroleumbehälter immer genau bis zur Einfüllmarke mit Oel gefüllt wird, sowie dass der Schieber bei jedesimaliger Probe nicht über 5 Secunden geöffnet bleibt.

Der Apparat von Bernstein*) hat die Grundidee, die gebildeten Dämpfe zu einem feststehenden Flämmchen hinzuleiten, mit dem

*) Deutsch. Ind.-Ztg. 1879, 517. — Wagner's Jahresber. 1879, 1180.

Parrish'schen Apparat gemein, weicht aber in der näheren Ausführung wesentlich von demselben ab.

Beschreibung. Der durchweg aus Metall solid und exact gearbeitete Apparat ist in Fig. 15 auf Taf. I abgebildet. F Petroleumbehälter; damit verbunden J ein kleineres, G G ein durch Hahn K abwechselnd mit F und J in Communication zu setzendes U-förmiges grösseres Rohr; S ein durch Hahn L abschliessbarer, auf G gesteckter Eingiesstrichter mit seitlichem Ablaufröhrchen; das Ganze in ein hohes mit Spirituslampe geheiztes, mit Rührer R, Thermometer T und Marke m versehenes Wasserbad einzusetzen. Im aufzuschraubenden Deckel des Petroleumbehälters: C Thermometer, v und w zwei über einander angebrachte aus dem zu prüfenden Petroleum in F gespeiste Dochte, wovon v mit einem kleinen unten nach F offenen, seitlich aufgeschlitzten Röhrchen umgeben ist. Ein kleiner Glaszylinder zum Abmessen des Petroleums ist beigegeben.

Gebrauchsanweisung. Man füllt in das durch Horizontalstellung des Hahnes K abgeschlossene Petroleumgefäss F das abgemessene Oelquantum ein, schraubt den Deckel wieder auf, giesst, bei Verticalstellung von L, Wasser durch S, bis es aus J ausfliesst, stellt K vertical, L horizontal und setzt nun das Ganze in das bis zur Marke gefüllte und inzwischen auf die Prüfungstemperatur erwärmte Wasserbad ein. Die durch Wärmeabgabe an F eintretende Abkühlung des Wassers wird durch Nachwärmen mittelst der Spirituslampe und Benutzung des Rührers ausgeglichen, bis die Thermometer T und C beide die Prüfungstemperatur anzeigen. Nun wird Docht w, welcher aus seiner Hülse nur so weit herausragt, dass er eben sichtbar ist, angezündet, S bis zum Abflussröhrchen mit Wasser gefüllt und L geöffnet, wodurch das Wasser nach F drückt und die dort gebildeten Petroleumdämpfe durch das den Docht v umgebende Röhrchen hinaustreibt. Entzündet sich hierbei der ca. 2 mm aus seiner Hülse hervorragende untere Docht von dem oberen aus, so liegt der Entflammungspunkt unterhalb der (vorzuschreibenden) Prüfungstemperatur und das Petroleum ist nicht zulässig, findet keine Entzündung statt, so ist es zulässig. Zu jeder Probe ist F mit kaltem Wasser auszuspülen.

Versuchsergebnisse. Der Kürze wegen haben wir das Eintreten der Dochtentzündung mit beigesetztem +, das Ausbleiben derselben mit — bezeichnet.

A.	B.	C.
Prüfungstemperaturen.		
30 +	31 —	41 —
26 —	34,5 +	43 +
26 —	33,5 +	42 +
28 +	32,5 —	42,5 +
27 —		42 —
		41,5 —

Der Apparat gibt, wenn man sich damit begnügt zu erfahren, ob bei einer bestimmten Temperatur die Entzündung eintritt oder nicht, recht übereinstimmende Resultate und zeichnet sich überhaupt durch gleichmässiges und sicheres Functioniren aus. Kommt es aber darauf an, wie dies doch meistens der Fall sein wird, wo das Oel genauer beurtheilt werden soll, den Entflammungspunkt selbst festzustellen, so gelingt es nur durch wiederholte Prüfungen neuer Oelportionen diesen Punkt in probirender Weise zu treffen, wie dies bei den oben mitgetheilten Proben geschehen ist, wo sich also die Entflammungspunkte für A zwischen 27 und 28, für B zwischen 32,5 und 33,5 und für C zwischen 41,5 und 42,5 liegend ergaben.

Abgesehen von diesem, der Bestimmungsweise mit allen andern Apparaten gegenüber, sehr umständlichen und zeitraubenden Verfahren zur Ermittlung des Entflammungspunktes, machen sich die complicirten Handgriffe beim Operiren, das in Ordnung bringen der Dochte und die Schwierigkeit des Einstellens beider Thermometer auf gleiche und bestimmte Temperaturen als der Construction anhaftende erhebliche Nachtheile beim Arbeiten bemerklich. Schliesslich muss noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass der Apparat höhere Entflammungspunkte zeigt, als durchschnittlich die übrigen zuverlässigen geschlossenen Apparate.

Eine einfachere, ganz aus Glas bestehende Vorrichtung, angegeben in Nr. 15 der Chemiker-Zeitung 1879, scheint eine frühere Entwicklungsphase des besprochenen Apparats zu sein, da ihr gleichfalls das Princip, die Petroleumdämpfe durch Wasserdruck dem Entzündungsflämmchen zuzuführen, zu Grunde liegt. Nach von uns angestellten Versuchen sind jedoch die mit einem solchen Apparat zu erhaltenden Resultate bedeutend unzuverlässiger.

Apparat von Engler.*) Wie bei der Saybolt'schen Methode

*) Chem. Industrie 1880, 53.

wird hier der elektrische Funke als Zündungsmittel benutzt, jedoch im geschlossenen Petroleumbehälter.

Beschreibung. Taf. I Fig. 16. A ist ein kupfernes Wasserbad, mittelst Lampe B zu erwärmen; C C ein gläserner Wasserbehälter mit aufgezätzter Einfüllmarke, Deckel m m und Thermometer n. In Deckel m m sitzt das gläserne, ebenfalls mit Einfüllmarke versehene Petroleumgefäß D mit messinginem Deckel o o. Letzterer ist Fig. 17 besonders abgebildet und zeigt die folgenden Details: Die beiden Klappendeckel s s, die mittelst Ebonitpfropfen u u isolirten Leitungsdrähte t t, Rührer p mit Griff q und Thermometer r. Die Leitungsdrähte t t endigen in Form eingeschraubter Platinspitzen innerhalb D $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ cm über dem Oelniveau und in einer Entfernung von 1 mm von einander. Zur Erzeugung des Funkens genügt ein Chromsäure-Element mit kleinem Inductionsapparat, der mindestens 2—3 mm Funkenlänge zeigt. Sehr bequem functionirt die bei dem Saybolt-Tester beschriebene elektrische Vorrichtung (siehe S. 13).

Gebrauchsanweisung. Die Wasserbäder A und C werden mit Wasser, der Petroleumbehälter D mit dem Probeöl bis zur Marke gefüllt; bei eingesetztem Petroleumgefäß muss das Wasser in C bis 1 cm unter dem Rand stehen. Man bringt alsdann die Leitungsdrähte mit dem Funkengeber in Verbindung, steckt die Spiritusflamme an und lässt, wenn die Probetemperatur erreicht ist, von Grad zu Grad den Funken überspringen, wobei darauf zu achten ist, dass das Uebertreten des Funkens jedesmal $\frac{1}{2}$ —1 Secunde dauert. Nach jedesmaligem Ueberspringen des Funkens wird der Rührer einigemal umgedreht und damit fortgefahren bis in Folge der eintretenden Explosion die Klappendeckel aufgeschlagen werden.

Versuchsergebnisse.

A.	B.	C.
21	29; 30; 30,5; 30,5	39,3
22	30,5; 29; 29,5; 30	39,7
22,5	28,5; 29; 29,5; 29,7	
22,3	30; 28,5; 29; 29,5	
	29; 28; 30.	

Der Apparat liefert, wie aus der hier gegebenen Zusammenstellung ersichtlich ist, recht übereinstimmende Resultate, auch stimmen diese Resultate mit denjenigen überein, welche mit anderen zuverlässig functionirenden geschlossenen Petroleumprüfern für die gleichen Oele erhal-

ten worden sind. Durch Anwendung des doppelten Wasserbades und des Rührers erzielt man eine langsame und gleichmässige Erwärmung, die möglichst unabhängig von der Grösse der Heizflamme ist. Man hat ferner immer gleiche Grösse, Intensität und Entfernung des Zündungsmittels und in Folge des nur kürzeste Zeit währenden Ueberspringens des Funkens keinerlei nennenswerthe Dampfbildung durch dasselbe. Endlich ist die ganze Einrichtung des Petroleumgefässes derart, dass sie sich möglichst enge an die in praxi obwaltenden Verhältnisse, insbesondere die Umstände, unter welchen auch in den Petroleumlampen explosive Gemische entstehen, anschliesst.

Methode von Victor Meyer.*) In einem im vorigen Jahr veröffentlichten Gutachten war von V. Meyer darauf hingewiesen worden, dass »die wahre oder absolute Entflammungstemperatur« einer Petroleumsorte durch die üblichen Prüfungsapparate nicht gefunden wird, sondern ein von den Raumverhältnissen des betreffenden Apparats und von der Petroleummenge abhängige, mehr oder weniger höher liegende Temperatur. Derselbe will unter obiger Bezeichnung nur diejenige Temperatur verstanden wissen, bei welcher sich eine mit dem betreffenden Petroleum geschüttelte Luftmenge durch Einführung einer kleinen Flamme entzünden lässt, und schlägt deshalb folgendes Verfahren vor:

Von dem zu prüfenden Petroleum bringe man ca. 40 cc in einen Glascylinder von ca. 200 cc Inhalt und stelle den Cylinder verschlossen bis zu seinem oberen Rande in warmes Wasser, bis im Innern des Cylinders die Prüfungstemperatur erreicht ist, dann nehme man den Cylinder aus dem Wasser, schüttele heftig um, öffne und prüfe durch Einführung eines kleinen Gasflämmchens, ob das Oel sich entzünden lässt oder nicht. Es ist einleuchtend, dass bei diesem Verfahren ein der herrschenden Temperatur entsprechendes, constantes Maximum der Sättigung der Luft mit Petroleumdampf erhalten wird.

Durch die weiter geführten Versuche von Hörler**), welcher ausserdem mit dem Einführen des Flämmchens noch bis zum Verschwinden der Schaumbläschen wartete, erhielt die Ansicht von Meyer, dass die auf solche Weise zu erhaltenden Resultate unabhängig sind von Form

*) Gutachten betreffend eine Verordnung über den Verkehr mit Petroleum etc. Zürich 1879. — Wagner's Jahresber. 1879, 1175.

**) Dingler's polyt. Journ. 234, 52. — Wagner's Jahresb. 1879, 1175.

und Dimensionen der Petroleumbehälter, vom angewandten Oelvolumen und vom Abstand des Flämmchens, experimentelle Belege.

Versuchsergebnisse. Die unsererseits nach dem Meyer-Hörler'schen Verfahren angestellten Proben, ergaben:

A.	B.	C.
14; 15; 15;	23; 24; 24,5; 24; 23;	37; 36.
14; 14,5.	22; 22,5; 22; 23; 23;	
	24; 23.	

Durch entsprechende Variationen bei Ausführung dieser Proben fanden wir die Ergebnisse von Meyer und Hörler in der oben bezeichneten Richtung vollkommen bestätigt. Dagegen ergibt sich aus unsern Resultaten und deren Vergleich mit denen aller anderen Apparate, dass die Entflammungspunkte bei diesem Verfahren offenbar zu niedrig gefunden werden, verglichen mit den Bedingungen, unter welchen sich bei praktischem Gebrauch derselben Oele (z. B. in Lampen, beim Lagern u. dergl.) entzündliche Gemische bilden können. Ferner haben wir bei unsern Versuchen noch gefunden, dass die Resultate zwar genügend constant und unter sich übereinstimmend ausfallen, dass jedoch der Eintritt des Entflammungspunktes nicht so scharf markiert ist, wie bei einer Reihe von andern Apparaten, indem die Feuererscheinung nicht in einer plötzlichen Explosion, sondern in einem ruhigeren Herabsinken der Flamme besteht, welches in der Nähe des kritischen Punktes immer langsamer und schwächer wird, so dass man unsicher sein kann, ob Entflammung statt hatte oder nicht.

Aus der von V. Meyer gegebenen Anregung, die noch unfertige Schüttelmethode, welche wegen der Wissenschaftlichkeit ihres Principes alle Beachtung verdient, zu einem geeigneten Prüfungsverfahren auszubilden, ist der folgende Apparat hervorgegangen.

Apparat von Haass.*) Bei demselben ist, wie beim Saybolt'schen und Engler'schen, der elektrische Funke als Zündungsmittel benutzt.

Beschreibung. In Fig. 18 auf Taf. I, wo der untere Theil in Ansicht, der obere im Längsschnitt sich darstellt, ist PP der gläserne, cylindrische Petroleumbehälter; D der auf dessen oberer Messingfassung eingeschlifene, in Scharnier aufklappbare, zum Druckausgleich mit capillarer Bohrung durch die Mitte des Knopfes versehene Deckel;

*) Chem. Industrie 1880, 123.

oo zwei in seitliche Messingfassungen eingeschraubte, sich im Innern auf ca. 1 mm Distanz gegenüber stehende Platindrähte, als deren Fortsetzung zwei Kupferdrähte aussen am Glaszylinder durch dessen Fuss herablaufen und in den Metallplättchen ee endigen; t ein an der oberen Fassung befestigtes, frei in's Innere ragendes Thermometer. Der Petroleumbehälter P ist zur Constanthaltung seiner Temperatur mit einem weiteren gläsernen Schutzmantel MM umgeben, welcher, auf den Fuss von P aufgesetzt, mittelst seines drehbaren Ringes RR in einer aus Fig. 19 ohne Weiteres verständlichen Weise unter den oberen Rand von P geklemmt und ebenso einfach wieder abgenommen werden kann. Zur Erwärmung dient, statt des sonst üblichen Wasserbades, ein Luftbad, bestehend aus dem mit verstellbarer Spirituslampe S erwärmten, zur Verhütung der Wärmestrahlung nach oben mit einer eingelassenen Thonplatte gedeckten, kupfernen Luftkessel K und dem darüber befindlichen weiten Glaszylinder LL, welcher in Messinggestell GG mit Stellschraube g gehoben und gesenkt werden kann und in dessen oberen durchbrochenen Ring rr der mit Mantel armirte Petroleumbehälter eingehängt wird; t' Luftbadthermometer.

Der Apparat zur Funkenerzeugung besteht, wie bei dem Saybolt-Tester, aus Chromsäureelement — hier nur eines — und kleinem Funkeninductor, doch ist deren Combination dadurch vereinfacht, dass, durch Verlegung der Unterbrechungsvorrichtung in den Knopf des Elementes selbst, der besondere Stromschlüssel wegfällt, wodurch zugleich der Zinkverbrauch im Element auf ein Minimum reducirt wird, und dass, statt durch jedesmaliges Einklemmen der Poldrähte, schon durch blosses Niedersetzen des Petroleumgefässes auf ein Messingstreifenpaar die elektrische Verbindung sich herstellt.

Der ganze Apparat ist in einem transportablen Kasten untergebracht und geschieht die Aufstellung auf einem Zwischenboden, der so eingerichtet ist, dass schon durch dessen Einsetzen die Leitung von dem unten im Kasten befindlichen elektrischen Apparat auf die Oberseite geführt wird. Fig. 20 veranschaulicht diese Anordnung: Z Zwischenboden mit den eingelassenen Messingstreifen ll; E Chromsäureelement, unterhalb Z befindlich, mit oberseits hervorragendem Ebonitknopf u der Unterbrechungsvorrichtung; I kleiner Inductionsapparat mit einer in der Ebene von Z liegenden Glasplatte überdeckt; L Luftbad; P Petroleumgefäss.

Gebrauchsanweisung. Aufstellung nach dem Schema in Fig. 20; Füllung des mit Mantel M armirten Petroleumbehälters P bis

ungefähr zur Marke m mit dem zu prüfenden Oel; Einhängen von PM in das bereits entsprechend vorgewärmte Luftbad L; durch geeignet gewählten Abstand der Lampe S und des verstellbaren Glascylinders LL von Kessel K: langsame Temperatursteigerung, so dass die Differenz von t und t' 5° C. nicht überschreitet. Nach Erreichung der betreffenden Anfangstemperatur: Herausnehmen von PM; Umschütteln in der Hand durch etwa 10-maliges stossweises Hin- und Herbewegen, wobei Deckel D und dessen kleines Loch durch Aufdrücken des Zeigefingers geschlossen wird; Ablesen der Temperatur von t ; Aufstellen von PM mit Bodenplättchen oo auf Streifenpaar ll; Warten bis Bläschen auf der Oeloberfläche zergangen und dann noch ca. 1 Minute lang, während welcher Zeit der suspendirte Oelstaub sich abgesetzt und, wegen Mantels M, die Temperatur in P sich constant erhalten hat; schliesslich Herabdrücken des federnden Knopfes u, während etwa 1 Secunde, wodurch, wie aus Fig. 20 hervorgeht, der Funke zwischen den Platindrahtenden oo überspringt. Wiedereinsetzen von PM in LL und Wiederholen der vorbeschriebenen Operationen in gleicher Reihenfolge von Grad zu Grad, bis sich der Entflammungspunkt durch eine kleine Explosion in P unter Auf- und Zuklappen des Deckels D kundgibt.

In manchen Fällen dürfte es ausreichen, nach Abnahme von M, die Erwärmung von P einfach durch Umschliessung mit der Hand zu bewirken, was sich, wegen des Temperatenausgleichs beim Schütteln und da man hierbei etwa 32° C. erreicht, besonders für leichter entzündliche Sorten und überhaupt als rasche Vorprüfung von Oelen eignet.

Versuchsergebnisse.

A.	B.	C.
23; 22,5; 22;	29; 29,5; 29; 29,5; 30; 29,5; 29,5;	40,5; 39,5;
22,5; 21,5; 22.	29; 30; 29; 29,5; 28,5; 29; 28,5;	40,5; 40;
bei Hand-	29; 29; 29,5; 30; 30; 29; 28,7;	41.
erwärmung:	29,2; 28,5; 29,3.	—
23; 22; 23.	bei Handerwärmung:	
	29; 29,5; 29; 29,5; 29; 30.	

Durch besondere weitere Versuchsreihen wurde noch festgestellt, dass die Resultate durch die Variationen der Erwärmungsgeschwindigkeit, der Stromstärke, Funkenlänge und -Dauer erst bei grösseren Abweichungen von den in der Gebrauchsanweisung bezeichneten Verhältnissen merklich alterirt werden, sowie dass bei Einhaltung der gegebenen Vorschriften durch den Platindrähten anhaftendes Petroleum

und durch etwa noch suspendirt gebliebenen Oelstaub kein Einfluss sich bemerkbar macht.

Wie obige Tabelle zeigt, gibt der Apparat genügend unter sich übereinstimmende und auch, trotz des verschiedenen Princip's, dem Engler'schen und dem verbesserten Parrish'schen Apparat sehr nahe kommende Resultate.

In vollem Maasse bestätigt wurde mit diesem Apparat durch weitere, eigens hierauf gerichtete Versuche die Richtigkeit des Meyer'schen Princip's, wonach also auch hier die Oelmenge, die Dimensionen des Gefässes und der Abstand des Funkens vom Oelniveau auf die Resultate ohne Einfluss sind.

Der Apparat erfordert im Vergleich mit anderen Apparaten, in Folge des wiederholten Translocirens und Schüttelns, eine etwas aufmerksamere und sorglichere Handhabung; dem gegenüber steht das bequeme und reinliche Arbeiten mit nur kleinen Oelmengen und ohne Wasser, der durch das Schütteln bewirkte vollkommene Temperatúrausgleich zwischen Oel und eingeschlossener Luft, die Constanz der Resultate und deren Unabhängigkeit von äusseren Verhältnissen.

Im Vergleich mit den hier erhaltenen Zahlen ergaben die nach der Meyer-Hörler'schen Vorschrift ausgeführten Proben (S. 29) durchgehends viel niedrigere Resultate, was vermuthlich auf die grössere Wirkungszone der Flamme gegenüber dem elektrischen Funken, sowie auf den bereits oben (S. 29) bezeichneten verschiedenen Charakter des Entflammungsverlaufs zurückzuführen ist.

Aus diesen Differenzen geht hervor, dass die Bezeichnung »wahrer oder absoluter Entflammungspunkt« nicht etwa in der weiten Bedeutung aufzufassen ist, als ob beim Schüttelverfahren überhaupt auch die Art und Weise der Entzündung gleichgültig, d. i. ohne Einfluss auf die Resultate sei, und dass streng genommen vielleicht nur von einem »Temperaturminimum der Entflammbarkeit bei gewähltem Zündmittel« gesprochen werden dürfte.

Von geschlossenen Apparaten können schliesslich noch diejenigen von Kuckla,*) Doxrud,**) Granier***) und der schwedische Apparat†) erwähnt werden; dieselben kommen jedoch in Princip und Ausführung mit

*) Wagner's Jahresber. 1866, 673.

**) Correspondenzblatt d. Ver. analyt. Chemiker 2, 90.

***) Wagner's Jahresber. 1873, 878. — Polyt. Centralbl. 1873, 1029.

†) Wagner's Jahresber. 1877, 1033.

einigen der oben besprochenen so nahe überein, dass wir von specieller Prüfung derselben Abstand genommen haben.

Die allgemeinen Principien, die sich im Verlauf unserer Untersuchung ergeben haben und deren Beachtung sich bei der Construction und der Beurtheilung von Petroleumprüfungsapparaten, sowie bei der Ausführung von Proben empfiehlt, lassen sich in der Kürze folgendermaassen definiren.

1. Die Menge des zur Probe verwendeten Petroleums muss bei den Einzelversuchen gleich bleiben; es ist deshalb durch eine im Oelbehälter angebrachte Einfüllmarke oder durch Anwendung eines Maassgefässes beim Beschicken des Apparates jene Menge immer scharf zu fixiren. Selbstverständlich muss auch für jede Probe immer wieder frisches Petroleum genommen werden.

2. Die Erwärmung des Petroleums muss langsam und durch die ganze Masse gleichmässig geschehen. Es muss deshalb auch schon in der Einrichtung der Erwärmungsvorrichtungen Vorsorge getroffen sein, dass eine zu rasche Erwärmung des Oels unmöglich ist.

3. Die Erwärmungsperiode des Oels soll sich über mindestens 10^0 C. erstrecken, denn wenn der Entflammungspunkt nur wenig über der Lufttemperatur liegt, so fallen die Resultate immer weniger genau aus, offenbar weil bei sehr abgekürzter Erwärmungsperiode die Menge des gebildeten Dampfes eine geringere ist. Hat man deshalb durch eine erste Probe einen Entflammungspunkt constatirt, welcher der Lufttemperatur gleichkommt oder nur um wenige Grade unter derselben liegt, so muss unter vorheriger Abkühlung des Oeles auf ca. 10^0 unter die vorläufig gefundene Entflammungstemperatur eine zweite Probe ausgeführt werden, deren Ergebniss erst als das richtige zu betrachten ist.

4. Umfang und Intensität des Zündungsmittels müssen bei allen Versuchen die gleichen bleiben, denn je grösser und intensiver die Entzündungsquelle ist, desto niedriger fallen bei dem gleichen Oel die Entflammungspunkte aus.

5. Auch der Abstand des Zündungs-Flämmchens oder -Funkens vom Oelniveau muss gleich bleiben; je näher man dem letzteren kommt, desto niedriger werden die Entflammungspunkte. Jedenfalls aber muss durch die Construction des Apparates dafür gesorgt sein, dass man, bei Befolgung der Gebrauchsvorschrift, dem Petroleum mit dem Zündungsmittel nicht so nahe kommen kann, dass durch die dabei eintretende

Erhitzung des Oels eine locale Dampfbildung und dadurch eine Erniedrigung des Entflammungspunktes erfolgt.

6. Die Zeitdauer der Wirkung des Zündungsmittels muss auf ein Minimum reducirt werden, indem durch längere Wirkung desselben Erniedrigung der Entflammungstemperatur bemerklich wird.

7. In Rücksicht auf den praktischen Zweck, den man bei Ausführung der Petroleumprüfung verfolgt, müssen die Bedingungen der Bildung entflammbarer Dämpfe in dem Probeapparat möglichst denjenigen entsprechen, welche auch beim Gebrauch des Petroleums in Lampen, Heerden etc. Dampfbildung bezw. Explosionen verursachen.

Von den in der obigen Aufstellung enthaltenen Vorschriften kann nur bei der Schüttelmethode theilweise Abstand genommen werden, insofern als es bei derselben nicht darauf ankommt, ob viel oder wenig Petroleum eingefüllt wird und man das Zündungsmittel dem Oelniveau mehr oder weniger nähert. Auch die Schnelligkeit der Erwärmung des Oeles macht sich hier in den Resultaten in geringerem Grad bemerklich.

R ü c k b l i c k.

Unterwirft man die sämmtlichen hier besprochenen Apparate bezüglich ihrer Brauchbarkeit, ihrer Zuverlässigkeit und Genauigkeit einer kritischen Betrachtung, so ergeben sich die folgenden Momente.

1. Sämmtliche Apparate, bei welchen aus der Dampfspannung auf die Entflammbarkeit des Petroleums, also auf seine Feuergefährlichkeit geschlossen werden soll, wie die Apparate von Salleron-Urbain, von van der Weyde, von Meusel u. A., sind zu verwerfen, denn wir haben den Nachweis geliefert, dass Dampfspannung und Entflammbarkeit in keinem einfachen Verhältniss zu einander stehen.

2. Alle Apparate mit offenem Petroleumbehälter geben entweder zu hohe oder zu wenig übereinstimmende Entflammungstemperaturen; für Bestimmungen, welche nur entfernten Anspruch auf Genauigkeit machen, sind offene Apparate unbrauchbar. Hierzu gehören: der offene Apparat von Tagliabue, der in Dänemark übliche Petroleumprüfer, der Saybolt-Tester, die Apparate von Ernecke-Hannemann, von Kyll u. A. (s. oben).

3. Unter den geschlossenen Apparaten ist die ganze Kategorie zu verwerfen, welche diejenigen Apparate in sich schliesst, bei welchen in Folge der Benutzung eines falschen Principes oder in Folge nur kleiner in praxi nicht zu vermeidender Abweichungen in der Handhabung, Re-

sultate von nur sehr mangelhafter Uebereinstimmung erhalten werden. Hierzu müssen gezählt werden: Die beiden geschlossenen Apparate von Tagliabue, Sintenis' Pyrometer und Parrish's Naphtometer.

Von den nun noch bleibenden Petroleumprüfern gibt zwar sowohl der Apparat von Bernstein, als auch derjenige von Abel unter sich übereinstimmende Resultate und die beiden Petroleumprüfer functioniren sicher, die Resultate fallen jedoch bei dem ersteren Apparat um ein Beträchtliches zu niedrig, bei dem letzteren — namentlich bei Oel von niedrigem Entflammungspunkt — um ein nicht Unerhebliches zu hoch aus. Während zu Gunsten des Bernstein'schen Apparats noch die leicht und deutlich wahrzunehmende Endreaction hervorgehoben werden kann, muss als Nachtheil des Abel'schen das schwierige Erkennen schwacher Entflammungsreactionen bezeichnet werden. Dagegen dürfte bei bewegter Luft der letztere Apparat sicherer functioniren, als der Bernstein'sche, der ausserdem noch von complicirtem Mechanismus und demgemäss schwieriger zu handhaben ist. Auf den Uebelstand, dass mittelst dieses Apparates bei einmaliger Probe nur gefunden werden kann, ob ein Petroleum bei einer bestimmten Temperatur entflammbar ist oder nicht, und dass zur Ermittlung des Entflammungspunktes eine Anzahl von Einzelbestimmungen nothwendig ist, haben wir schon weiter oben aufmerksam gemacht. Am exactesten fallen nach unsern Versuchen ohne Zweifel die Resultate mit den beiden geschlossenen elektrischen Apparaten (S. 27 und 31) aus; die gefundenen Entflammungspunkte stimmen, wie die mitgetheilten Zahlen beweisen, nicht allein unter sich überein, sondern es bilden auch die damit erlangten Resultate in höherem Grade als diejenigen aller übrigen Methoden zutreffende Anhaltspunkte zur Erkennung desjenigen Wärmegrades, bei welchem im praktischen Gebrauch einer Petroleumsorte die Gefahr einer Explosion beginnt. Insbesondere in dem ersteren der beiden Apparate erfolgt die Dampfbildung unter ganz analogen äusseren Bedingungen wie in dem Behälter einer Petroleumlampe und kann die Genauigkeit der Resultate in keinem der beiden Apparate durch Luftzug, durch zu grosse Annäherung des Zündungsmittels, durch willkürliche Verstärkung des letzteren etc. etc. beeinträchtigt werden. Als für den allgemeinen Gebrauch nachtheilig muss dagegen der in Folge complicirteren Mechanismus' etwas hohe Preis, sowie die Zerbrechlichkeit der Apparate bezeichnet werden, und sie eignen sich, wegen der bei Ausführung der

Proben nöthigen Sorgfalt, nicht für die Hand Desjenigen, der mit chemisch-physikalischen Manipulationen völlig unvertraut ist. Zum Gebrauch in chemischen Laboratorien jedoch existirt ein Apparat, der gleich richtige und übereinstimmende Resultate lieferte, wie die beiden elektrischen, zur Zeit nicht. Die von Victor Meyer dem Princip nach inaugurierte, von dem Einen von uns vervollkommnete Schüttelmethode dürfte überhaupt diejenige sein, deren Resultate von äusseren Verhältnissen [Form und Grösse des Apparats, Abstand des Zündungsmittels, Schnelligkeit der Erwärmung des Petroleums] am unabhängigsten sind.

In Bezug auf Zuverlässigkeit und Richtigkeit der Resultate steht das verbesserte Naphthometer (S. 23) den elektrischen Prüfungsapparaten am nächsten. Dieser Petroleumprober gibt Entflammungspunkte, die sowohl unter sich, als auch mit den Resultaten, die mit jenen Apparaten erhalten werden, sehr befriedigend übereinstimmen; es ergibt sich dies sofort bei Vergleich der bei den einzelnen Apparaten gegebenen (S. 24, 27 u. 31) tabellarischen Zusammenstellungen; und, da er vor den Petroleumprüfern mit Funkenentladung die grössere Einfachheit der Construction, demgemäss auch die grössere Billigkeit und leichtere Handhabung, die es auch dem im Experimentiren nicht Bewanderten ermöglicht, die Feuergefährlichkeit einer Petroleumsorte zu bestimmen, voraus hat, möchten wir diesen Apparat für gewöhnlichen Gebrauch in erster Linie empfehlen.*)

Zum Schlusse erfüllen wir eine angenehme Pflicht, indem wir allen Denjenigen, welche uns durch freundliche Auskunftsertheilung und bereitwillige leihweise Ueberlassung von Apparaten bei unserer Arbeit behülflich waren, an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank abstatte.

Insbesondere sind wir dem Kaiserl. Gesundheitsamt in Berlin verpflichtet, welches uns eine Serie von Apparaten aus der dortigen Sammlung gütigst zur Verfügung gestellt hatte.

Karlsruhe, Chem. techn. Laboratorium des Polytechnikums,
im August 1880.

*) Ausser dem Entflammungspunkt und dem Entzündungspunkt sind noch die folgenden Eigenschaften bei Beurtheilung der Qualität einer Petroleumsorte maassgebend: 1. Farbe, 2. Geruch, 3. Specifisches Gewicht, 4. Leuchtkraft, 5. Schnelligkeit und Leichtigkeit des Aufzugs im Docht, 6. Verhalten bei der Destillation, 7. Spannung der Dämpfe, 8. Säuregehalt, 9. Verhalten gegen conc. Schwefelsäure.