

	I.	II.
Substanzmenge	0,8856	0,8853 g
Temperaturerhöhung	1,5332	1,5339 °
Verbrennungswärme	4753,2	4756,2 cal.

Es wurden 39,2212 g gelöst, filtrirt und 5,2131 g ausgeschieden. Letztere waren aschefrei und ergaben:

	I.	II.
Substanzmenge	0,9225	0,7764 g
Temperaturerhöhung	1,6258	1,3686 °
Verbrennungswärme	4753,2	4753,6 cal.
Mittelwerth	4753,4 cal.	

Das Präparat erwies sich mithin als frei von Para-Säure.

Süsstoff Monnet I. Gilliard, P. Monnet & Cartier à Lyon.

Der Feuchtigkeitsgehalt war 0,05 Proc., der Aschegehalt 0,04 Proc.

Die Verbrennungen ergaben:

	I.	II.
Substanzmenge	0,9905	0,9990 g
Temperaturerhöhung	1,7425	1,7586 °
Verbrennungswärme	4752,1	4755,8 cal.
Mittelwerth	4753,9 cal.	

Es wurden 37,045 g gelöst und 7,7148 g ausgeschieden. Letztere ergaben:

	I.	II.
Substanzmenge	0,9286	0,9564 g
Temperaturerhöhung	1,6354	1,6846 °
Verbrennungswärme	4753,3	4754,2 cal.
Mittelwerth	4753,8 cal.	

Ein Gehalt von Para-Säure war mithin in dem Präparat nicht nachzuweisen.

Die Untersuchung der Handels-Saccharine hat also folgendes Resultat ergeben.

#### Zusammenstellung.

100 Theile Saccharin enthalten:	v. Hey- den	Fahl- berg	Bayer	Monnet
Feuchtigkeit	0,08	0,26	0,19	0,05
Asche	0,098	0,06	1,63	0,04
Para-Säure	0	0,37	0	0
Saccharin	99,82	99,31	98,18	99,91

Das Resultat steht in vollem Einklang mit den Untersuchungen von R. Hefelmann, der die Präparate der Chemischen Fabrik von Heyden als vollständig frei von Para-Säure bezeichnet<sup>28)</sup>. Es liegt mithin kein Grund vor, dem Monnet'schen Präparat den Vorzug zu geben<sup>29)</sup>.

Leipzig, Öffentl. chem. Laboratorium d. Verf.

<sup>28)</sup> Pharm. Ztg. 1896, S. 379.

<sup>29)</sup> E. Crato, Pharm. Centrallh. N. F. XV. S. 726; H. Eckenroth, Pharm. Ztg. 1896, S. 141.

## Der Entflammungspunkt von Petroleum.

Von

Dr. G. J. W. Bremer.

Die Abhandlung von C. A. Lobry de Bruyn über den Entflammungspunkt von Petroleum ist schon kritisirt worden (Chem. Ztg. 1896, 358 und 359). Im ersten Artikel von Richard Kissling und noch vollständiger im zweiten Artikel ist schon betont, dass der Laboratoriumversuch von L. de Bruyn mit seiner zehnkugeligen Dephlegmationsröhre „ungeeignet“ ist, etwas auszusagen über die Leistung der Apparate im Grossbetriebe. Auch sagt Kissling, „dass ein gewöhnliches Leuchteröl (Standard Oil No. 1), dessen Abel-Test man durch Abdestilliren von 6 bis 8 Proc. der leichtesten Bestandtheile auf 40° erhöht, beim Brennen auf den gewöhnlichen Lampen nicht mehr den berechtigten Anforderungen des Publikums Genüge leistet“.

Da ich einige diese Frage betreffende Versuche gemacht habe, so sei es mir gestattet, indem ich die Resultate dieser Versuche hier publicire, diesen Gegenstand nochmals zur Sprache zu bringen.

Die Anregung zu dieser Untersuchung gaben mir eben die von L. de B. auf dem internationalen Feuerwehrcongress zu Amsterdam gemachten Mittheilungen über seine Destillationsversuche. Ich war auch der Meinung und deshalb sprach ich sie dort aus, dass die Abdestillirung der flüchtigsten Bestandtheile des Petroleums die Lichtstärke beim Brennen beeinträchtigen würde, weil dadurch das Öl weniger gut in den Docht aufsteigt. L. de B. dagegen behauptete, dass seine Versuche dieser Meinung widersprechen.

Ich habe darum von zwei verschiedenen Partien das Öl (Standard Oil) in Untersuchung genommen. Beide zeigten sich mit den bekannten Reaktionsmitteln genügend gereinigt.

Das eine Öl, das ich mit dem Buchstaben A anzeigen will, hatte den Entflammungspunkt 22,5° (Abel-Test). Das specifische Gewicht bei 15° war 0,7976. Die Correction pro 1° Wärme 0,00071.

In einem Engler'schen Kolben fractionirt, wurde gefunden:

	Gew.-Proc.	
Anfang der Destillation	130°	—
überdestillirt bis	150°	5,6
	175°	16,7
	200°	25,9
	225°	35,2
	250°	43,4
	275°	46,5
	300°	63,9
	310°	70,0
	325°	79,1
	350°	90,9

Um die leichtesten Bestandtheile abzu-destilliren und dadurch ein Öl zu bekommen<sup>1)</sup>, dessen Entflammungspunkt höher war als 40°, wurden im Ganzen 1600 g in Versuch genommen und 173,29 g, also 10,8 Gew.-Proc. abdestillirt. Der Entflammungspunkt des Restes war hierdurch auf 41,3° gestiegen.

Zum Destilliren wurde ein Glaskolben, dessen Inhalt 700 cc war, gebraucht. Die Dämpfe wurden dephlegmirt in einem Rohre mit Glasscheiben.

Die Länge des mit Scherben gefüllten Theiles war 15 cm. Die Höhe des Abflussrohres über dem Öle 32,5 cm.

Vielleicht leistet das zehnkugelige Dephlegmationsrohr von L. de B. mehr als das von mir gebrauchte Rohr, aber dass das seinige ebenso wenig etwas aussagt als das meinige über die Leistungsfähigkeit der Destillationsapparate im Grossbetriebe, wird vielleicht L. de B. selbst zugeben, zumal seit der zweite Artikel von Kissling zu seiner Kenntniss gelangt ist.

Das Petroleum hatte nach dem Abdestilliren der flüchtigen Bestandtheile das specifische Gewicht 0,8076 bei 15°. Es war braun gefärbt. Zur Reinigung habe ich die eine Hälfte, so wie L. de B., über Knochenkohle filtrirt. Die andere Hälfte wurde auf ähnliche Weise wie im Grossbetriebe behandelt, ausgeschüttelt mit Schwefelsäure, neutralisirt mit einer verdünnten Lösung von Natriumhydroxyd, ausgeschüttelt mit Wasser, getrocknet mit trockenem Kochsalze. Das Öl war nun hellgelb und zeigte sich von jeder Spur Schwefelsäure befreit.

Das specifische Gewicht war bei 15° 0,8071, die Correction pro 1° 0,00071.

Das ursprüngliche Öl und die beiden Hälften des abdestillirten, auf obige Weise gereinigten Öles wurden in derselben Lampe gebrannt und die Lichtstärken fortwährend nach kurzen Pausen mit einem Bunsen'schen Photometer gemessen. In jeder halben Stunde wurden 20 Messungen gemacht. Das Mittel der aus diesen Messungen berechneten Zahlen ist als die Lichtstärke der halben Stunde bezeichnet. Die Intensität ist ausgedrückt in Walratkerzen. Die Flamm-

<sup>1)</sup> Es versteht sich, dass man im Grossbetriebe diese Bestandtheile sofort aus dem Rohproduct abtreiben wird und nicht aus dem raffinierten Petroleum. Die Resultate können dann verschieden sein von den hier beschriebenen. L. de B. meint aber, durch seine Versuche bewiesen zu haben, dass abdestillirtes rectificirtes Petroleum ebenso gut brennt als das gewöhnliche und folgert daraus, dass man im Grossbetriebe nur 6 bis 8 Proc. Naphtabestandtheile abzudestilliren braucht, um ein ebenso gut brennendes Petroleum zu bekommen.

Ich beabsichtige nur zu controliren, ob seiner Prämisse zu vertrauen ist.

höhe der Kerze wurde möglichst auf 44,5 mm gehalten und ausserdem wurde gerechnet, dass in einer Stunde 7,78 g Spermaceti verbrennen sollte. War dies nicht der Fall, so wurde bei der Berechnung angenommen, dass die Intensität proportional der Menge des verbrannten Walrates sei.

Das zweite Öl, das ich mit dem Buchstaben B bezeichne, hatte den Entflammungspunkt 25°. Das specifische Gewicht bei 15° war 0,7980. Die Correction pro 1 Temperaturgrad 0,00070.

Bei der fractionirten Destillation im Engler'schen Kolben wurde gefunden:

	Gew.-Proc.
Anfang der Destillation	130°
überdestillirt bis	150°
	175°
	200°
	225°
	250°
	275°
	300°
	310°
	325°
	350°
	6,8
	20,9
	33,3
	40,3
	50,7
	62,3
	76,7
	78,2
	86,5
	94,7

Die leichtflüchtigsten Bestandtheile aus 960 g wurden abdestillirt, im Ganzen 105,22 g oder 10,96 Proc., wodurch der Entflammungspunkt des Restes auf 45° gestiegen war. Der Rest wurde mit Schwefelsäure gereinigt wie oben.

Das specifische Gewicht bei 15° war 0,8066. Das ursprüngliche und das abdestillirte Öl wurden auch nun wieder in derselben Lampe wie früher gebrannt.

Die Resultate aller Lichtstärkemessungen sind wiedergegeben in der folgenden Tabelle. I bezeichnet die Intensität in Normalkerzen, P das Gewicht verbrannten Öles in Grammen pro Stunde,  $\frac{P}{I}$  das Gewicht verbrannten Öles pro Normalkerze und pro Stunde.

Man sieht aus diesen Tabellen:

1. Dass das von den leichtflüchtigsten Bestandtheilen befreite und dadurch auf den Entflammungspunkt von über 40° gebrachte raffinierte Petroleum bei der Verbrennung im Mittel weniger Licht gibt als das Erdöl, woraus es hergekommen ist.

2. Der Unterschied zeigt sich hauptsächlich dadurch, dass die Lichtstärke des abdestillirten Öles nach einigen Stunden rasch abnimmt.

3. Das über Knochenkohle filtrirte Öl war besser als das durch Schwefelsäure gereinigte, aber die Lichtstärke war im Mittel doch noch 5,25 Proc. geringer als die des Öles, woraus es herkam, und nimmt man das Mittel von den vier letzten Brennstunden, so ist der Unterschied 13 Proc. Jedenfalls kann an eine Filtration über Knochen-

## Petroleum A.

## Tabelle der Lichtstärke.

## Petroleum B.

Ursprüngliches Öl				Abdestillirtes, mit Knochenkohle gereinigt				Abdestillirtes, mit Schwefelsäure gereinigt				Ursprüngliches Öl				Abdestillirtes, mit Schwefelsäure gereinigt			
Zeit in halben Stunden	I	P	P I	Zeit in halben Stunden	I	P	P I	Zeit in halben Stunden	I	P	P I	Zeit in halben Stunden	I	P	P I	Zeit in halben Stunden	I	P	P I
1	13,22	43,06	3,26	1	12,47	44,78	3,59	1	9,67	43,18	4,46	1	12,82	44,74	3,49	1	11,25	45,80	4,07
2	12,53	44,24	3,53	2	12,96	45,40	3,50	2	9,99	40,50	4,05	2	13,94	47,22	3,39	2	9,52	43,40	4,56
3	12,60	43,60	3,38	3	13,97	45,60	3,26	3	10,82	40,70	3,76	3	14,29	47,80	3,34	3	10,22	42,20	4,13
4	13,79	44,24	3,21	4	13,64	46,34	3,40	4	11,53	44,20	3,83	4	13,85	48,44	3,50	4	9,66	43,72	4,53
5	12,36	45,96	3,72	5	13,25	46,22	3,49	5	11,92	44,40	3,72	5	12,62	45,84	3,63	5	10,73	42,88	3,99
6	13,37	43,58	3,26	6	12,10	43,70	3,61	6	11,91	42,70	3,58	6	13,23	45,40	3,43	6	9,63	43,38	4,50
7	12,19	43,98	3,60	7	12,33	43,18	3,50	7	10,29	41,06	3,99	7	12,47	43,60	3,50	7	9,82	40,78	4,25
8	12,34	44,96	3,64	8	13,01	41,60	3,20	8	9,84	39,92	4,15	8	13,66	45,22	3,31	8	9,02	39,70	4,40
9	12,45	42,46	3,41	9	13,27	45,86	3,45	9	9,34	39,44	4,22	9	13,29	44,90	3,38	9	9,84	45,26	4,60
10	11,97	43,20	3,60	10	12,26	44,64	3,64	10	9,76	39,96	4,08	10	13,51	44,50	3,29	10	10,85	43,00	3,96
11	12,66	43,46	3,43	11	11,47	41,74	3,64	11	8,93	36,82	4,12	11	12,14	43,90	3,62	11	9,74	40,54	4,16
12	12,10	41,46	3,43	12	10,76	39,78	3,70	12	9,72	38,30	3,94	12	12,30	42,30	3,44	12	8,94	38,90	4,35
13	11,86	40,96	3,45	13	9,08	37,34	4,11	13	8,81	37,36	4,24	13	13,72	45,56	3,32	13	9,71	38,56	4,06
14	9,92	38,08	3,83	14	8,37	34,86	4,17	14	8,48	34,84	4,11	14	11,48	41,76	3,64	14	8,36	38,20	4,57
15	9,48	35,18	3,71	15	7,96	33,66	4,23	15	7,49	35,66	4,76	15	11,36	40,98	3,61	15	8,30	36,42	4,39
16	9,66	36,14	3,74	16	5,57	32,26	5,79	16	5,25	30,50	5,81	16	11,12	39,82	3,58	16	7,11	34,76	4,89
1. Mittel	12,03		3,51	1. Mittel	11,40		3,77	1. Mittel	9,61		4,18	1. Mittel	12,86		3,48	1. Mittel	9,54		4,34

kohle im Grossbetriebe nicht gedacht werden, sodass über den Versuch mit dem auf diese Weise gereinigten Öle gar nicht weiter gesprochen zu werden braucht.

4. Die durch Schwefelsäure gereinigten abdestillirten Öle zeigten sehr grosse Differenzen in der Lichtstärke mit der des gewöhnlichen Öles. Beim Öle A war der Unterschied im Mittel 20,2 Proc. und beim Öle B im Mittel 25,8 Proc.

Wenn das Abdestilliren der Naphtabestandtheile die Qualität des Öles so weit herabsetzt, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, so darf das wohl in Erwägung genommen werden, wenn man die Frage stellt, ob der Entflammungspunkt des Petroleums gesetzlich über 40° vorgeschrieben werden soll.

Es ist erstaunlich, dass L. de B. so leicht über diesen wichtigen Punkt hinweggegangen ist. Er sagt (Separatabdr. S. 37), „dass das zurückbleibende Öl von einem spec. Gew. von etwa 0,8 (besonders abdestillirt oder mit Knochenkohle entfärbt) in den gewöhnlichen Lampen ebenso gut brennt als das ursprüngliche“, und etwas weiter (a. a. O. S. 41) constatirt er dasselbe vom unfiltrirten Öle. Aber meint L. de B. wirklich, dass man so etwas constatiren kann ohne Lichtstärkemessungen? Wenn es gilt, quantitative Facta festzustellen, so kann man es nicht bei einer Schätzung lassen, sondern man muss messen. Und von dem Erfolge der Messung ist der Werth der ganzen L. de B.'schen Conclusion abhängig. Er sagt doch, dass man nur 6 bis 8 Proc. Naphtabestandtheile aus dem Petroleum abzudestilliren braucht, um ein ebenso gut brennendes Öl zu bekom-

men. Hieraus wird man folgern können, dass auch L. de B. Rechnung halten will mit der Grösse des Verlustes, wenn sein Mittel gegen Petroleumfeuersbrünste in Erwägung genommen werden soll. Er ist aber im Irrthum, wenn er meint, dass das Naphta keinen Werth hat, denn dieses ist theurer als das Erdöl<sup>2)</sup>, und er schätzt die Lichtstärke des brennenden abdestillirten Öles ebenso gross als die des gewöhnlichen Öles, und das ist eben nicht so. Er meint ferner, dass nur die Boshaftigkeit der Herren vom Oil-Trust die Schuld trägt, dass man nicht allgemein hochgradiges Petroleum brennt. Wenn diese Herren nur 6 oder 8 Proc. von ihrem Gewinne fahren lassen wollten, so wäre Alles in Ordnung. Wenn L. de B. aber die Sache richtig untersucht hätte, so würde er gewusst haben, dass das Abdestilliren der flüchtigsten Bestandtheile das Petroleum verdirbt<sup>3)</sup> und dass darum die Herren des Oil-Trustes eine gesetzliche Vorschrift dazu nicht wünschen können.

Um die Gefährlichkeit des Petroleums zu beweisen, gab L. de B. eine Statistik der Feuerbrände. Dass diese nicht viel beweist, hat Kissling schon dargethan. Ich möchte noch hinzufügen, dass in Holland das Petroleum allgemein gebraucht wird von den Leuten des geringeren Standes für Beleuch-

<sup>2)</sup> Am 16. Mai dieses Jahres war der Preis der Naphta 8 Ct. pro Gallon, Petroleum 6,8 Ct. pro Gallon.

<sup>3)</sup> Im zweiten vorhin genannten Artikel wird richtig hervorgehoben, dass der L. de B.'sche Vorschlag, wenn er Gesetz wird, für das russische Petroleum sehr bedenklich wird, denn dieses kann es garnicht leiden, dass die leicht flüchtigsten Theile abdestillirt werden.

tung und in Kochapparaten. Wenn man dieses in Betracht zieht, so ist 31 Proc. der Feuerbrände in der Stadt Amsterdam i. J. 1894 noch nicht so ungeheuer gross. Wohl sieht man aus dieser Statistik, dass die Zahl der Feuerbrände in Amsterdam überhaupt sehr gross ist in Vergleichung mit anderen Städten:

	Jahr	Feuerbrände
Amsterdam (450000 Einw.)	1893	1147
London	1893	3410
Paris	1892	1070
Köln	1893	266
New-York	1891	3938
Edinburgh	1892	320
Dublin	1893	140

In s'Gravenhage (186 000 Einw.) war die Zahl der Feuerbrände:

	Brände	durch Petroleum	Proc.
1891	254	30	11
1892	227	37	16
1893	236	36	15
1894	186	35	19
1895	203	31	15

Es ist hierbei bemerkenswerth, dass der Consum von Petroleum in den letzten Jahren um 35 Proc. gewachsen ist und dass die Zahl der durch Petroleum verursachten Feuerbrände nicht zunahm. Bei diesen Statistiken muss jedoch nicht vergessen werden, dass an einem Orte jeder kleine Schaden durch Feuer, auch wenn dieses durch einen Eimer Wasser gelöscht wird, als ein Feuerbrand notirt wird, während am anderen Orte nur ein Feuerbrand genannt wird, was durch die Feuerwehr gelöscht werden muss.

Natürlicherweise wird das Urtheil über die Grösse des Antheils in den Feuerbränden, durch das Petroleum verursacht, immer ein persönliches sein. Jeder kann nur wünschen, dass die Zahl der Unfälle so klein als möglich wird. Dass ein grosser Theil dieser Unfälle die Folge ist von verbrecherischen Handlungen, ist im Feuerwehrcongress durch de Wys betont. Die Zahl dieser Feuerbrände kann nicht abnehmen durch eine Erhöhung des Testes. Wenn die geringen Leute statt des Petroleums Leuchtgas brennten, so würde wahrscheinlich die Zahl der Unglücksfälle nicht kleiner sein, aber ganz sicher würden deren Folgen viel schlimmer sein.

Wird die Zahl der Feuerbrände im Allgemeinen bedeutend abnehmen durch Test-erhöhung? In Schweden ist 40° (Abel-Test) vorgeschrieben seit 1885 und, so sagte Prof. Cronquist aus Stockholm im Feuerwehrcongress, „man will gegenwärtig 55° Abel-Test annehmen“. Man wollte hiermit sagen, dass eine Erhöhung bis 40° noch nicht den gewünschten Erfolg gehabt hat, und die Zeit wird es noch lehren, ob man in Schweden

mit dem Teste von 55° zufrieden sein wird, ich glaube es nicht.

Durch Erhöhung des Testes wird man schlechteres und theureres Petroleum bekommen, aber die Zahl der Unfälle wird sich nicht viel vermindern, da sie meistens verursacht werden durch das Umstürzen von Lampen und Kochapparaten<sup>4)</sup>. Hierbei wird das Öl vielfach in Teppiche u. dgl. Stoffe eingesogen und man kann sich leicht überzeugen, dass unter diesen Umständen hochtestiges Öl von über 40° ebenso leicht in Brand geräth als das gewöhnliche. Ich habe mich davon überzeugt, indem ich zwei Stücke von einem Teppiche übergoss mit Petroleum, das eine mit Öl vom Entflammungspunkte 45°, das andere mit Öl vom Entflammungspunkte 25°. Beide Öle waren zuvor auf 27° erhitzt. Wenn nun ein brennendes Streichhölzchen auf diese Stücke Teppich gelegt wurde, so geriethen sie gleich schnell in Feuer und die Flamme auf beiden Stücken war gleich hoch.

Dieses kann jedoch für Niemand unerwartet sein, denn jeder weiss, dass eine Lampe mit hochtestigem Öle von über 40° auch mit einem Streichhölzchen gleich schnell entzündet werden kann, und so hoch wird man den Entflammungspunkt wohl nicht auf-treiben wollen, dass dieses nicht mehr gemacht werden kann.

Ich glaube, dass daraus gefolgert werden kann, dass Redwood und Spencer den praktischsten Weg gezeigt haben, um die Zahl der wirklichen Unfälle zu vermindern, nämlich durch bessere Lampen. Wenn man den Entflammungspunkt von Petroleum höher als 40° macht, so muss es, um ein brauchbares Öl zu sein, nicht allein von den leicht flüchtigen, sondern auch von den schwerst flüchtigen Bestandtheilen befreit werden. Natürlicherweise wird der Preis dadurch steigen. Die armen Leute werden alle das Öl theurer bezahlen müssen und die Vermehrung ihrer Sicherheit kann noch in Frage gestellt werden. Mir will es darum zweifelhaft vorkommen, ob sie den Wohlthätern, die auf solche Weise für ihre Sicherheit Sorge tragen, wohl besonders dankbar sein sollen.

Rotterdam, den 6. Juni 1896.

<sup>4)</sup> Wahrscheinlich werden die Leute, wenn sie meinen, ein sicheres Öl zu haben, weniger vorsichtig werden, und so könnte es vorkommen, dass durch die Testerhöhung die Zahl der Feuerbrände sich vermehrte.