

sämmtlich vorhanden, die das Entstehen weisser Silberniederschläge in Weindestillaten auch bei Abwesenheit schwefliger Säure bewirken können. Eine weitere Ueberlegung lässt aber auch noch erkennen, dass zur Erzeugung dieser Niederschläge die Gegenwart einer dieser organischen Säuren gar nicht nothwendig ist, indem ja doch schon das Vorhandensein von Kohlensäure und einer flüchtigen Base genügt, um im Destillate mit Silbernitrat Niederschläge zu bewirken.

Die »Abwehr« des Hrn. Dr. Wartha hat also auch hier keine Berechtigung und es bleibt von derselben Nichts übrig als die, mit der vorliegenden Frage, in gar keinem Zusammenhang stehende Bemerkung, ich hätte in meinem Büchlein (Anleitung zu chemischen Untersuchungen etc.) angegeben, man müsse die schweflige Säure im Destillationsrückstande nachweisen. Wenn man die Stelle nachliest, so wird man finden, dass sich da allerdings ein ärgerlicher Druck- oder Schreibfehler eingeschlichen hat, indem statt abdestillirt, »eingedampft« zu finden ist, dass sich aber bei Substitution dieses Wortes durch das andere Alles erklärt. Jedenfalls ist ein Kämpfen mit derlei Argumenten von Seite des Hrn. Dr. Wartha eine grosse Unvorsichtigkeit, aber auch ein Beweis, wie haltlos die Sache ist, die man vertheidigen will.

Das Resumé alles Wesentlichen, von mir bisher angeführten ist nun folgendes: 1. Die Methode Dr. Wartha's, zum Nachweis der schwefligen Säure im Wein, ist nach wie vor unbrauchbar. Die Ursache der Unbrauchbarkeit liegt daran, dass im Destillate vieler schwefligsäurefreier Weine Stoffe zu finden sind, welche, gleich der schwefligen Säure, weisse, in Salpetersäure lösliche Niederschläge geben. 2. Diese Niederschläge können sowohl von Ameisensäure, Essigsäure, Kohlensäure, als auch von anderen flüchtigen Säuren herrühren, da selbe bei Gegenwart von Ammon und wahrscheinlich auch anderen, in vielen Weinen nachgewiesenen flüchtigen Basen, in alkoholischer Lösung weisse Silberniederschläge geben.

Budapest, 15. August 1882.

480. J. T. Stoddard: Zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum.

(Eingegangen am 15. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In jüngster Zeit hat L. Liebermann¹⁾ eine neue auf das V. Meyer'sche Princip²⁾ gegründete Methode zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum angegeben. Dieselbe besteht darin,

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 21, 321.

²⁾ Wagner's Jahresber. 1879, 1175; oder Zeitschr. f. anal. Chem. 20, 28.

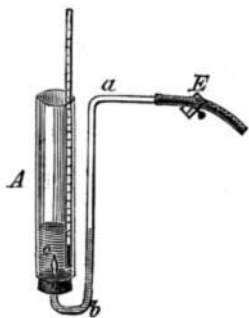
durch das zu erwärmende Petroleum von Grad zu Grad einen Luftstrom zu treiben, und die also mit den Petroleumdämpfen beladene Luft zum Entflammen zu bringen. Der Luftstrom darf nur unterbrochen sein, da ein fortwährendes Durchströmen, nach Liebermann's Versuchen, den Entflammungspunkt ziemlich bedeutend erhöht, weil er die Ansammlung einer beträchtlicheren, zum Zustandekommen einer Explosion nothwendigen Dampfmenge verhindert.

Gelegentlich einiger Versuche über die Feuergefährlichkeit des Kerosenes, wobei ich diese Methode geprüft habe, finde ich, dass diese Angabe nicht zu bestätigen ist. Nach meinen Versuchen stimmen die Entflammungstemperaturen bei constantem Durchströmen fast genau mit den des unterbrochenen Verfahrens überein, wenn nur der Luftstrom ein rascher ist. Ein langsamer Strom erhöht allerdings den Entflammungspunkt; dieser aber sinkt, wenn der Strom rascher wird, bis eine gewisse Geschwindigkeit erlangt ist, und dann bleibt er fast constant bis zum Ausstossen des Oeles. Dieses merkwürdige Verhalten lässt sich wahrscheinlich auf folgende Weise erklären:

1. Das raschere Strömen erzeugt die zur Explosion nothwendige Verdünnung der Dämpfe. Nach Chandler's Versuchen entsteht ja die heftigste Explosion, wenn Luft mit Petroleumdampf im Verhältniss 8 bis 9 : 1 gemischt ist. Beim Verhältniss 3 : 1 findet nur ein schwacher Knall, beim Verhältniss 1 : 1 gar keiner mehr statt.

2. Der stärkere Luftstrom bringt das Gemisch von Luft und Dämpfen fortwährend an die Oeffnung des Petroleumbehälters, resp. an das Flämmchen.

Obwohl der von Liebermann beschriebene Apparat entschieden einfach ist, verlangt er doch zu seiner Construction eine sich nicht allgemein findende Fertigkeit in Glasarbeiten, und das unterbrochene Verfahren, wenn es auch mit etwas Geschicklichkeit ganz gute und übereinstimmende Resultate liefert, ist doch mit einigen Unannehmlichkeiten verbunden.



Mit dem Wunsche, diese wenn auch nicht sehr erheblichen Uebelstände ganz zu beseitigen, habe ich eine Modifikation des Liebermann'schen Apparates gemacht, dessen Leistungen völlig befriedigen, während dessen Construction und Manipulation noch einfacher sind. Der Apparat ist in nebenstehender Figur abgebildet. A ist ein 2—3 cm weiter, 10—12 cm hoher Cylinder. Das Röhren abc ist am Ende c, innerhalb des hölzernen Korkes, spitz ausgezogen und bei a durch einen Schlauch mit irgend einem Blaseapparat verbunden.

Der Gebrauch dieser Apparate ist äusserst bequem. *A* wird mit dem Probeöl zu etwa ein Drittel gefüllt, in ein Wasserbad bis zum Niveau des Petroleums eingesenkt und der Luftstrom mittelst des Quetschhahns *e* so regulirt, dass etwa 0.5 cm Schaum auf der Oberfläche des Oeles unterhalten werden. Man prüft nun auf Entflammbarkeit durch ein entweder von Grad zu Grad vor der Oeffnung von *A* angebrachtes oder auch daselbst constant brennendes Flämmchen.

Das fortwährende Durchströmen von Luft durch die kleine Oeffnung verhindert alle Gefahr des Hinausspritzens oder Zurücksteigens von dem Petroleum, und sichert das gleichmässige Erwärmen, wie es der gleichförmige Marsch des Quecksilbers bezeugt, und giebt dadurch zuverlässigere Resultate. Von Wichtigkeit ist es, den Apparat nicht so tief im Wasserbade einzusenken, dass die Oberfläche des Oeles unter der des Wassers steht, da sonst die oberhalb des Niveaus des Oeles liegenden und von Schaum benetzten Wände des Cylinders leicht heisser als das Oel werden, welches eine Erniedrigung der Entflammungstemperatur zur Folge hat.

Aus demselben Grunde finde ich den Gebrauch des Luftbades nicht empfehlenswerth.

Uebrigens lässt sich der Apparat in jedem Laboratorium in wenigen Minuten anfertigen und sich auch sehr bequem reinigen.

Ich lasse die Resultate einiger vergleichender Versuche folgen:

Versuchsergebnisse.

1. Vergleichung des Liebermann'schen Verfahrens mit der beschriebenen Modification:

Nach Liebermann's Verfahren.	Nach dem modificirten.
Petroleum A. 41; 40.1; 40.1; 40.5; 40.5; 40.	40; 40; 39.9; 40; 40.1; 40.
Petroleum B. 29.	29; 29.

2. Einfluss verschiedener Stärke des Luftstroms:

Petroleum A. Sehr langsamer Strom	43
Langsamer Strom	41
Etwa 0.5 cm Schaum bildender Strom	40
Viel rascherer Strom	} 39.8
Fast bis zum Ausstossen des Oeles	

3. Einfluss verschiedener Höhe des Petroleums:

Petroleum C. Der Behälter etwa $\frac{1}{4}$ voll . .	38.5
» » » $\frac{1}{3}$ » . .	38.3
» » » $\frac{2}{3}$ » . .	37.8

Northampton Mass., im September 1882.