

Pinien oder mit Sassafrasöl verfälscht angetroffen wird. Eine gelbliche Farbe deutet insonderheit auf eine Verfälschung mit Sassafrasöl, Eukalyptusöl, Öl verschiedener Pinien. Die Prüfung erstreckt sich 1. auf Weingeistgehalt nach VIII (S. 676) mittelst Tannins, und wäre in dieser Probe eine Verfälschung mit Weingeist anzunehmen, wenn das Tannin im Verlauf von 2 Stunden eine schmierige Konsistenz angenommen hätte. Es ist nämlich erwiesen, dass das Pfefferminzöl sich besonders gut konserviert, wenn es circa 0,5 Prozent Weingeist enthält. Dieser geringe Gehalt wird erst nach Verlauf von 3 Stunden an dem Tannin ersichtlich. — 2. Terpentingöl und Eukalyptusöl fulminieren mit Jod, Pfefferminzöl nicht; jene beiden Öle sind auch in einem anderen Verhältnisse in Weingeist löslich, ihre Entdeckung ist also sehr leicht nach II (S. 667) und III (S. 668). — 3. Sassafrasöl wird durch die Schwefelsäure-Weingeistprobe erkannt (nach IV, S. 669). — 4. Nach Roze durch die Blaseprobe. Man giebt in einen kurzen, nicht zu engen Reagiercylinder circa 10 g des Öls und bläst durch ein ~förmig gebogenes Glasrohr einen sanften Luftstrom auf die Oberfläche des Öls. Das reine Öl wird an der Oberfläche nicht oder nur von einer geringen trüben Wolke bedeckt, die rasch verschwindet; ein unreines, gemischtes Öl bedeckt sich dagegen häufig mit einer weisslichen Wolke, welche sich in Form feiner Striche und Striemen in das Öl hineinsenkt. Diese Probe erfordert eine gewisse Routine, die man sich aber durch wiederholten Versuch aneignen kann. Sie ist von Roze speziell für das mit Terpentingöl verfälschte Öl angegeben.

Rosenöl (*Oleum Rosae*) ist blassgelblich, bei 20—30° C etwas dickflüssig, unter + 10° C zu einer durchscheinenden krystallinischen, bei circa 20° schmelzenden Masse erstarrend. Die Prüfung erfolgt nach II, III und IV. Eine Verfälschung mit Walrat ergibt sich beim Verdunsten des Öles.

Senföl. Vergl. Bd. I, S. 592 und 593.

**Pyrogene Öle und Mineralöle.** Die ausgedehnte Anwendung, welche die Mineralöle und die ihnen nahe verwandten Öle der trocknen Destillation erlangt haben, haben einen ganz eminenten Aufschwung der Mineralölindustrie zur Folge gehabt. Während man früher im wesentlichen nur das Petroleum und einige wenige der bei seiner Rektifikation aus dem Rohpetroleum resultierenden Abfall- und Nebenprodukte gekannt hat, spielen heute auch die früher unbeachtet gebliebenen Destillationsrückstände, sowie die aus dem fossilen Erdwachs (Ozokerit), Steinkohle, Braunkohle und Torf durch trockne Destillation und Schwelung gewonnenen festen und flüssigen Paraffine eine sehr hervorragende Rolle.

Die flüchtigeren Produkte dieser Art, die mit den ätherischen Ölen einige Ähnlichkeit haben, unterscheiden sich von diesen dadurch, dass sie sich beim Vermischen mit konzentrierter Schwefelsäure nicht oder

nur sehr wenig erwärmen, sowie durch eine sehr viel geringere Löslichkeit in 90prozentigem Weingeiste. Die schwieriger flüchtigen, die in ihrem Äußern an die fetten Öle erinnern und in der Technik auch als Ersatzmittel für diese Verwendung finden, unterscheiden sich von den fetten Ölen durch die Unfähigkeit, verseift zu werden.

Dieses Verhalten der Paraffinöle ermöglicht es sehr leicht bei einem zur Begutachtung vorliegendem Schmieröle anzugeben, ob dasselbe fettes Öl oder ein Mineralöl ist, oder ob eine Mischung der beiden vorliegt. Man braucht nur mit Ätzkalilauge zu verseifen und wenn überhaupt Verseifung stattgefunden hat, die gebildete Seife zur Trockne zu verdampfen und dieselbe mit Petroläther zu extrahieren. Paraffinöl löst sich hierin sehr leicht, während die Seife nur unwesentlich davon aufgenommen wird.

Der Ursprung roher Destillationsprodukte und Mineralöle lässt sich durch anhaftende Nebenbestandteile erkennen. So enthalten aus den Steinkohlen herrührende Produkte Naphtalin und Karbolsäure; solche aus Braunkohle, Torf, Holz und Thonschiefer gewonnene Öle enthalten Paraffin, Photogen und Karbolsäure; Petroleum enthält keine Karbolsäure, aber Paraffin, Petroleumbenzin, Petroläther. Die rohe aus Steinkohlen gewonnene Karbolsäure besteht vorwiegend aus Phenol, während das aus Holz und junger Braunkohle erhaltene ähnlich riechende Destillationsprodukt vorwiegend aus Cressol und Phenol besteht.

Steinöl, Naphtha, Italienisches Petroleum (*Ol. Petrae Italicae*). Unter diesem Namen wurde früher ein naturelles, aus Italien oder Siebenbürgen stammendes Erdöl arzneilich verwendet. Man findet auch heute noch im Handel ein solches Steinöl, dessen Ursprung jedoch nicht immer als italienisches verbürgt werden dürfte. Es ist eine gelblich oder mehr rot gefärbte, leichtbewegliche Flüssigkeit von ausgesprochener Fluorescenz; sie ist in der Wärme vollkommen flüchtig, leicht entzündbar und von eigenartigem Geruche, der sich von dem des amerikanischen Erdöles etwas unterscheidet. Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 0,83 bis 0,88. Der Siedepunkt zwischen 100° und 120° C.

Um es auf seine Echtheit zu prüfen und ganz speziell die Abwesenheit anderer pyrogener Produkte aus Torf und Braunkohle zu ermitteln, versetzt man das Öl mit einem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure (1,842) und mischt durch mehrere Minuten langes Hin- und Herschwenken des Cylinders. Bei reinem Steinöl erfolgt 1. keine fühlbare Wärmeentwicklung und in der Ruhe scheidet es sich meist alsbald von der braun- und schwarz gewordenen Säure. 2. Durchschüttelt man alsdann aufs neue und setzt eine circa eben so hohe Schicht Wasser hinzu als Säure und Steinöl, so entstehen nach dem Durchmischen sehr bald zwei Schichten. Die untere saure wässrige ist 3. mehr oder weniger gefärbt und die obere zeigt die Klarheit und Farbe oder Farblosigkeit des Steinöls. Liegen Falsifikate und Substitute des Steinöls vor,

so wird eine oder die andere der erwähnten drei Reaktionen und Erscheinungen nicht eintreten oder sich in anderer Weise zeigen. Entweder erwärmt oder erhitzt sich die Mischung in fühlbarer Weise, oder die mehrere Minuten durchschüttelte Mischung scheidet in der Ruhe das angebliche Steinöl nur sehr langsam ab; oder endlich beim Vermischen mit dem Wasser scheidet sich das Öl oberhalb in gefärbter (grauer, roter, violetter, brauner, schwarzer) Schicht ab, die untere wässrige Schicht oft weniger gefärbt lassend. Dieser letztere Umstand ist charakteristisch, indem das Steinöl das durch Einwirkung der Schwefelsäure gebildete, mehr oder weniger gefärbte Harz nicht löst, während dies aber von den meisten Substituten geschieht. Zuweilen scheidet sich nach längerem Stehen die obere Schicht bei verfälschtem Öle in eine oberste, wenig gefärbte oder farblose, und eine untere, dunkel gefärbte.

Petroleum, Leuchtpetroleum, Brennpetroleum. Das Petroleum oder Erdöl, das zu Beleuchtungs- oder Heizzwecken verwendet wird, kam früher fast ausschliesslich aus Amerika, wo es durch eine fraktionierte Destillation aus dem Rohpetroleum gewonnen wird. Es sind vorzugsweise die zwischen 150 bis 250° C übergehenden Anteile, während die Produkte mit niedererem Siedepunkt als Petroleumäther, Gasolin, Benzin, Ligroin und Putzöl in den Handel kommen, und die im Destillationsrückstande verbleibenden, erst bei höherer Temperatur flüchtigen Paraffinöle, die man als Schmiermittel gebraucht, als Vulkanöl, Phönixöl oder Möhrings Öl bezeichnet. Siedepunkte und spezifische Gewichte für die einzelnen Fraktionen aus dem Rohpetroleum sind ungefähr die folgenden:

- a) Petroleumäther, Petroläther, auch Kerosolen, Rhigolen, *Sheerwood-oil* genannt. Er destilliert bei 40° bis 60° C über und hat das spezifische Gewicht 0,65 bis 0,66.
- b) Gasoline, Kanadol ist das zwischen 70° und 90° C aufgefangene Destillat von 0,66 bis 0,68 spezifischem Gewicht.
- c) Benzin geht zwischen 80° bis 100° C über und hat das spezifische Gewicht 0,68 bis 0,70.
- d) Ligroine destilliert zwischen 100° und 120° C und hat das spezifische Gewicht 0,71 bis 0,73.
- e) Putzöl ist das zwischen 120° und 150° C übergehende Destillat von 0,73—0,79 spezifischem Gewicht.
- f) Leuchtpetroleum wird zwischen 150° und 250° bis 300° C aufgefangen und hat das spezifische Gewicht von 0,80.
- g) Destillationsrückstand sind Paraffinöle, das obengenannte Vulkan- oder Phönixöl.

Das Leuchtpetroleum ist eine farblose oder schwach gelbliche, bläulichfluoreszierende leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruche. Sie ist in 90 prozentigem Weingeiste nur sehr unbedeutend löslich, aber in allen Verhältnissen mischbar mit Äther, Schwefelkohlen-

stoff, Chloroform, Terpentinöl. Sein Siedepunkt beginnt bei  $150^{\circ}$  C. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält es sich dem Steinöl ähnlich.

Hinsichtlich der Prüfung des Petroleums auf Reinheit, sowie auf seine Verwendbarkeit als Brennöl hat man folgende drei Punkte ins Auge zu fassen:

1. Es darf in den Ölbehältern der brennenden Lampen sich nicht entzünden oder explodieren, 2. nicht mit pyrogenen Destillationsprodukten aus Torf, Braunkohle, bituminösem Schiefer, Harzen etc. verfälscht sein, 3. sein spezifisches Gewicht darf bei  $15^{\circ}$  C nicht unter 0,795 herunter und nicht über 0,804 hinaufgehen.

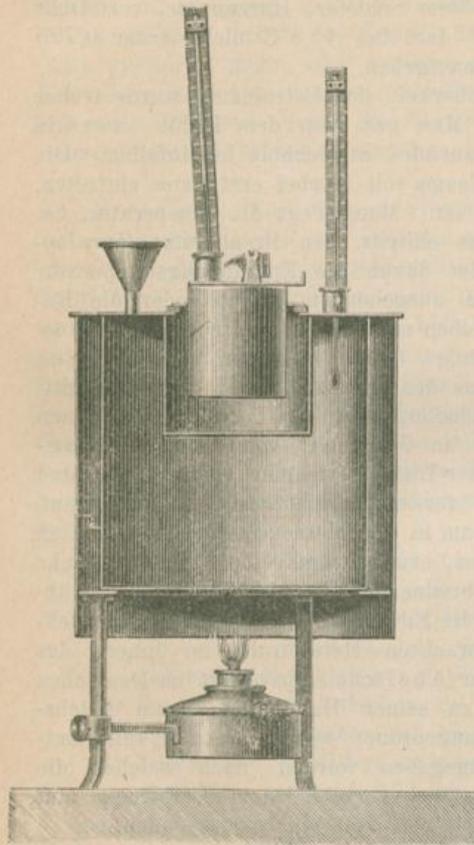
Die Ermittlung der Entflammbarkeit des Petroleums wurde früher in sehr roher Weise ausgeführt. Man gab von dem Erdöle etwas in eine Untertasse und liess ein brennendes Streichholz hineinfallen. Die Entflammbarkeit eines guten Petroleums soll hierbei erst dann eintreten, wenn dasselbe über  $40^{\circ}$  erwärmt ist. Man pflegt die Temperatur, bei der die Entzündung des Petroleums eintritt, den Brennpunkt (*burning-test*), zu nennen und unterscheidet davon die Entzündungstemperatur der von dem erwärmten Petroleum ausgehenden Dämpfe oder die Explodierbarkeit einer Mischung derselben mit Luft als Blitzpunkt (*flashing-test*). Der letztere liegt stets einige Grade niedriger und er ist es, der bei der Prüfung des Petroleums den Ausschlag giebt. Zur Ermittlung des Blitzpunktes oder der Explodierbarkeit des Petroleums hat man die verschiedenartigsten Apparate in Gebrauch, von denen der Englersche und der Abelsche in erster Linie zu nennen sind. Beide sind auf Seite 686 durch Abbildungen veranschaulicht und beruhen darauf, dass man das zu prüfende Petroleum in geschlossenen Wasserbädern, in die ein Thermometer eingehängt ist, erwärmt und über die Oberfläche beim Abelschen Apparate einen brennenden Gegenstand einführt, während beim Englerschen Apparate die Entzündung durch einen auf elektrischem Wege zum Glühen gebrachten Metalldraht im Innern des Apparates bewerkstelligt wird. Der Abelsche Apparat ist im Deutschen Reiche amtlich angeordnet und zu seiner Handhabung vom Reichskanzleramte nähere Vorschriften angeordnet worden. Auch sind amtliche Umrechnungstabellen herausgegeben worden, nach welchen die beobachtete Entzündungstemperatur bei verschiedenem Luftdrucke auf den zur Norm angenommenen Druck von 760 mm umzurechnen ist.

Der Abelsche Apparat besteht aus einem mit flachem Boden versehenen Metallgefässe, das zur Aufnahme des zu prüfenden Petroleums bestimmt ist und das in einem kleinen Wasserbade hängt, das selbst wieder von einem grösseren Wasserbade und einem Luftbade umgeben wird. Das Gefäss selbst ist mit einem mehrfach durchbrochenen Deckel versehen und die Deckelöffnungen mit einem Schieber bedeckt. Ausserdem befindet sich auf dem Deckel eine schwebende Lampe, die sich beim Zurückziehen des Schiebers mit ihrer Flamme über die freigelegten Öffnungen neigt und im gegebenen Momente die Entzündung der aus-

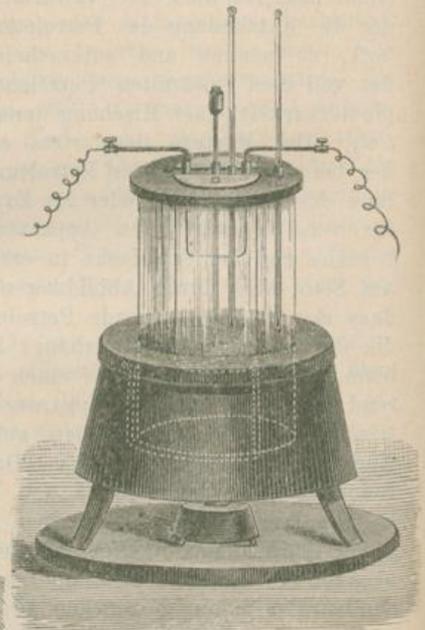
strömenden Gase bewerkstelligt. Sowohl in den Erdölbehälter, als in das Wasserbad ragt je ein genaues Thermometer. Die Dimensionen der einzelnen Teile des Apparates stehen in gewissem Verhältnisse zu einander, auch sind Stärke der Materialien und die Grössen des zur Entzündung der Gase dienenden Flämmchens und die Dauer der Schwing-

Fig. 210.

Fig. 211.



Abelscher Apparat



Englerscher Apparat.

ung des Lämpchens genau vorgeschrieben. Die Menge des zur Prüfung einzufüllenden Petroleums, ebenso die Wassermenge für das Wasserbad, sind durch angebrachte Marken in den betreffenden Gefässen normiert. Eine ausführliche Gebrauchsanweisung und die nötigen Umrechnungstabellen liegen jedem Apparate bei.

Über die Temperatur, bei der der Blitzpunkt eines als Beleuchtungs-

mat  
sch  
Nor  
Han  
sch  
die  
Das  
laut

D  
z  
V  
Z  
d  
d  
n

material gestatteten Erdöls äusserst liegen darf, hat man in den verschiedenen Ländern verschiedene Bestimmungen getroffen. — In den Nordamerikanischen Staaten wird jedes Fass Petroleum, das in den Handel kommt, geprüft und es darf ein Öl, das bei 38° C (100° F) schon brennbare Gase entwickelt, nicht passieren. In England hat man die Entflammungstemperatur auf 49° C (minimal) vorgeschrieben. — Das Gesetz, welches den Verkehr mit Petroleum in Deutschland regelt, lautet folgendermassen:

Wir Wilhelm, von Gottes Gnaden deutscher Kaiser und König von Preussen etc., verordnen im Namen des Reiches, auf Grund des § 5 des Gesetzes vom 14. Mai 1879, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, nach erfolgter Zustimmung des Bundesrats, was folgt:

§ 1. Das gewerbmässige Verkaufen und Feilhalten von Petroleum, welches, unter einem Barometerstande von 760 mm, schon bei einer Erwärmung auf weniger als 21° des hunderttheiligen Thermometers entflammbare Dämpfe entweichen lässt, ist nur in solchen Gefässen gestattet, welche an in die Augen fallender Stelle auf rotem Grunde in deutlichen Buchstaben die nicht verwischbare Inschrift „Feuergefährlich“ tragen.

Wird derartiges Petroleum gewerbmässig zur Abgabe in Mengen von weniger als 56 kg feilgehalten oder in solchen geringeren Mengen verkauft, so muss die Inschrift in gleicher Weise noch die Worte: „Nur mit besonderen Vorsichtsmassregeln zu Brennzwecken verwendbar“ enthalten.

§ 2. Die Untersuchung des Petroleums auf seine Entflammbarkeit im Sinne des § 1 hat mittelst des Abelschen Petroleumprobers unter Beachtung der von dem Reichskanzler wegen Handhabung des Probers zu erlassenden nähern Vorschriften zu erfolgen.

Wird die Untersuchung unter einem anderen Barometerstande, als 760 mm vorgenommen, so ist derjenige Wärmegrad massgebend, welcher nach einer vom Reichskanzler zu veröffentlichenden Umrechnungstabelle unter dem jeweiligen Barometerstande dem im § 1 bezeichneten Wärmegrade entspricht.

§ 3. Diese Verordnung findet auf das Verkaufen und Feilhalten von Petroleum in den Apotheken zu Heilzwecken nicht Anwendung.

§ 4. Als Petroleum im Sinne dieser Verordnung gelten das Rohpetroleum und Destillationsprodukte.

§ 5. Diese Verordnung tritt mit dem 1. Januar 1883 in Kraft. Urkundlich unter Unserer Höchststeigehändiger Unterschrift und beigedrucktem Kaiserlichen Insiegel.

Gegeben Berlin, den 24. Februar 1882.

(L. S.)

Wilhelm.

von Bötticher.

Um einen etwaigen Gehalt des Leuchtpetroleums an pyrogenen Destillationsprodukten aus Torf, Braunkohle, Steinkohle, Harz u. s. w. zu konstatieren, vermischt man das zu prüfende Öl mit einem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure. Es darf weder sofort, noch einige Zeit nach geschehener Mischung eine fühlbare Erwärmung eintreten, und die sich in der Ruhe oben ansammelnde Petroleumschicht muss entweder farblos oder nur äusserst schwach gelblich oder bräunlich erscheinen, wenn das Leuchtpetroleum frei von fremden Beimischungen war.

Andernfalls findet starke Selbsterwärmung der Säuremischung statt und das oben aufschwimmende Petroleum zeigt sich mehr oder weniger intensiv gefärbt. — Eine weitere Probe stützt sich auf den Umstand, dass die meisten pyrogenen Destillationsprodukte aus Torf, Braunkohle, Steinkohle Schwefelverbindungen oder solche Substanzen enthalten, die auf ammoniakalische Silberlösung reduzierend einwirken, während reines Petroleum gegen diese Lösung indifferent ist. Man fügt zu 6 *ccm* des in einem Reagiercylinder befindlichen Öles 2 *ccm* Ammoniakflüssigkeit und einige Tropfen Silbernitratlösung und erwärmt unter fleissigem Umschütteln gelinde. Sowohl beim Vorhandensein von schwefelhaltigen Verbindungen, als auch von reduzierend wirkenden Substanzen findet Schwärzung der Silberlösung statt.

Von den bei der Rektifikation des Rohpetroleums abfallenden Destillationsprodukten von niedrigerem Siedepunkt spielt die Hauptrolle das

Petroleum-Benzin auch Petroleumäther genannt. (*Benzinum* s. *Aether Petrolei*). Ferner bezeichnet man mit dem Namen Benzin in nicht sonderlich geschickter Weise auch häufig die Kohlenwasserstoffe von ähnlichem Siedepunkte aus dem Steinkohlenteer. Zur Vermeidung von Verwechslungen wird dieses zweckmässiger ausdrücklich als Steinkohlenbenzin oder auch als Benzol bezeichnet.

Das Steinkohlenbenzin, ein hauptsächlichliches Material für die Anilinfabrikation, ist auf dem heutigen Markte eine seltene Ware, indem es von den Anilinfabriken vollständig verbraucht wird. Es ist in dem Destillat aus leichtem Steinkohlenteeröl, welches bei einem Siedepunkte von 80—90° aufgefangen wird, in grösster Menge enthalten. Die Abscheidung des reinen Benzols ( $C_6H_6$ ) geschieht durch Abkühlung des Destillats bis unter — 5°, bei welcher Temperatur das Benzol erstarrt und von den flüssigen Kohlenwasserstoffen, welche nicht Benzol sind, befreit wird.

Das gereinigte Benzol oder Steinkohlenbenzin bildet eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende und leicht entzündliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche und circa 0,85 spezifischem Gewicht. Es krystallisiert bei 0°, schmilzt bei 5,5°, siedet zwischen 80 und 81° und brennt mit helleuchtender russender Flamme. Es ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Weingeist, Äther, Chloroform etc. Es löst Schwefel, Jod, Phosphor, Asphalt, schwarzes Pech, Wachs, fette und und flüchtige Öle, Kautschuk, Guttapercha, Alkaloide (ausgenommen Cinchonin). Durch Einwirkung von Salpetersäurehydrat auf Benzol entsteht Nitrobenzol oder Mirbanöl.

Man erkennt das Steinkohlenbenzin daran, dass es Hartpech (schwarzes Pech) löst, und dass aus seiner Nitroverbindung Anilin erzeugt werden kann. Gleiche Volume (2 *ccm*) der benzolartigen Flüssigkeit und Salpetersäure von 1,5 spezifischem Gewicht giebt man in ein geräumiges Reagierglas, wärmt gelind an und mässigt eine etwa zu heftig