

Diese letztere Analyse lenkt die Aufmerksamkeit auf das Verhalten der Phosphorsäure. — Bei früheren, an oben angegebener Stelle mitgetheilten Versuchen hatte ich in 2 Fällen die Phosphorsäure ziemlich vollständig mit dem Eisen niedergeschlagen erhalten, während in einem dritten Falle recht erhebliche Mengen in Lösung geblieben waren. Bei der soeben mitgetheilten Minette-Analyse ergab die Untersuchung des Nitrosonaphthol-Niederschlages 1,58 Proc. Phosphorsäure, während directe, doppelt ausgeführte Bestimmung in besonders abgewogener Probe übereinstimmend 1,70 Proc., also 0,12 Proc. mehr ergeben hatte. Wie es scheint, werden diese Differenzen durch die bei den bisherigen Versuchen stets vorhandene freie Salzsäure veranlasst; in diesem Falle wäre es nicht unmöglich, die Fällung dadurch zu vervollständigen, dass die freie Salzsäure durch Essigsäure ersetzt wird. Und in der That erhielt ich bei zwei von mir angestellten Versuchen recht zufriedenstellende Resultate.

Die Lösung von 5 g eines Rasenerzes, dessen Phosphorsäuregehalt = 2,91 Proc. bestimmt war, wurde auf 500 cc verdünnt. Davon wurden je 100 cc zur Controle der Phosphorsäure und zur Bestimmung des Eisenoxydes verwandt; jene wurde wiederum = 2,91 Proc., diese = 64,73 Proc., also beide zusammen = 67,64 Proc. bestimmt. Ferner wurden je 50 cc mit Ammoniumcarbonat annähernd neutralisiert, mit Ammoniumacetat versetzt und durch Nitrosonaphthol gefällt. Erhalten wurden 0,3375—0,3379—0,3391 g, also im Mittel 0,3381 g = 67,62 Proc. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$. Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurden die beiden ersten vereint, der dritte für sich gelöst; das Resultat war in beiden Fällen genau übereinstimmend 2,94 Proc. Phosphorsäure.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Antimonsäure.

Von
Dr. Adolf Jolles.

Meine in No. 6 dieser Zeitschrift veröffentlichte neue maassanalytische Bestimmung von Antimonoxydverbindungen eignet sich, wie mich nachträgliche Versuche belehrt haben, auch sehr gut zur Bestimmung der Antimonsäure nach erfolgter Reduction durch Schwefligsäure zu Antimonoxyd. Zu diesem Zwecke bringt man etwa 0,5 g des antimonsauren Salzes bez. der Antimonsäure in

ein 250 cc-Kölbchen, setzt eine genügende Menge Salzsäure hinzu und fügt zu der stark sauren Lösung allmählich eine concentrirte Natriumsulfatlösung hinzu. Den Überschuss der Schwefligsäure entfernt man vollends durch Kochen, lässt erkalten und füllt bis zur Marke auf. Alsdann titrirt man mittels der alkalischen Kaliummanganatlösung in der von mir angegebenen Weise, wobei man nur dafür Sorge tragen muss, dass der Kaligehalt der abgemessenen cc der Manganatlösung grösser ist, als der etwaige Salzsäuregehalt der zugefügten cc der Antimonoxydlösung.

Wien, im April 1888.

Über Paraffin im Erdöl.

Von
R. Zaloziecki.

Trotzdem dass Paraffin den werthvollsten Bestandtheil des Erdöls bildet und dessen Gewinnung somit eine rentable Ergänzung der Erdölverarbeitung ausmacht, ist dieses Vorkommen in wissenschaftlicher Beziehung wenig untersucht und eine ganze Reihe wichtiger Fragen, wie beispielsweise: kommt das Paraffin im Erdöl fertig gebildet, oder bildet es sich erst nachträglich bei der Verarbeitung desselben? ist das gewonnene Product identisch mit Paraffin anderen Ursprungs? unbeantwortet. Ja selbst über die Menge des Paraffins im Erdöl und dessen rationelle Gewinnung sind nur unzulangende Kenntnisse vorhanden.

Aus diesem Grunde habe ich die Aufklärung dieser Fragen angestrebt und mich längere Zeit auf diesem wenig untersuchten Forschungsgebiete bewegt, und bildet diese Darlegung die Ergebnisse meiner bezüglichen Untersuchungen, welche jedoch, wie ich selbst eingestehen muss, noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden können. Die Anregung dazu ist mir ausgegangen durch die Beobachtungen Engler's, welche wiederholt hervorgehoben wurden, bis jetzt jedoch nicht die gehörige Würdigung gefunden haben, nämlich dass durch Destillation der Erdölrückstände sich krystallinisches Paraffin bilde, wohingegen dem von ihm zuerst direct aus dem Erdöle ausgeschiedenen festen Producte ein amorphes ozokeritartiges Aussehen eigen ist. Dieselbe Beobachtung wurde von mir öfters gemacht und hat mich angehalten, nähere Untersuchungen über das Paraffin im Erdöle, sowie sein Verhalten bei der Destillation vorzunehmen. Nicht unerwähnt darf auch

gelassen werden, dass Schaedler¹⁾ Vaseline, wie es durch Entfärbung der Erdölrückstände gewonnen wird, aus Isoparaffinen, das officinelle Unguentum Paraffini, welches aus Braunkohlentheerparaffin und gebleichtem Paraffinöl dargestellt wird, aus Normalparaffinen bestehend annimmt; wodurch also auf den Unterschied der festen Bestandtheile in einem und dem anderen Falle aufmerksam gemacht wird, denn nach den Untersuchungen Engler's und Böhm's (Dingl. 262 S. 472) kann das natürliche Vaseline (aus Erdölrückständen) in einen flüssigen und einen festen Bestandtheil (amorphes Paraffin) gespalten werden.

Bevor ich jedoch zu weiteren Ausführungen schreite, muss ich auf die Bezeichnung „Paraffin“, welches ja den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildet, näher eingehen. Bekanntlich hat das Wort doppelte Bedeutung. In der Chemie wird es zur Bezeichnung der Glieder der sogenannten Grenzkohlenwasserstoffe oder der gesättigten Kohlenwasserstoffe gebraucht; in der Technik aber werden darunter überhaupt feste Kohlenwasserstoffe, die sich durch eine ausserordentliche Widerstandsfähigkeit gegen die Einflüsse chemischer Stoffe auszeichnen, verstanden, welche nähere Bestimmung insofern charakteristisch ist, als sie die Unterscheidung von anderen Kohlenwasserstoffen wie Naphtalin, Anthracen, Phenanthren u. dgl. ermöglicht. Im letzteren Sinne wird auch überall in dieser Abhandlung das Paraffin zu verstehen sein, wobei jedoch die Nothwendigkeit einer näheren Erklärung, die weiter unten aufgenommen ist, nothwendig erschien.

Reichenbach (J. pr. Ch. 1858 Bd. 73 S. 111), der bekannte Entdecker des Paraffins, hat denselben für einen chemisch homogenen Körper erklärt und hat diese Ansicht später einen Verfechter in der Person Hr. Pouchet's (Ber. deutsch. G. 1874 S. 1453; C. r. 79 S. 320) gefunden, welcher demselben sogar eine Formel $C_{24}H_{50}$ zugemessen. Demgegen haben die meisten Forscher, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigt, dasselbe für ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe erklärt. Auch über die Frage, ob das Paraffin einer oder mehreren homologen Reihen angehört, ob es gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind, wurde viel discutirt, und verweise ich auf die Arbeiten Jules Gay Lussac's (Ann. Phys. 1832 Bd. 24 S. 173), Magnus' (Ann. chim. phys. 55 S. 217), Malaguti's (das. 63 S. 390), Schröter's (Zeitschr. f. Phys. u. verw. Wissensch. 4 S. 173), Anderson's (Jahresb. f. Chem. 1857

S. 480), Hofstädter's (Wiener Akad. Ber. 1854 Bd. 13 S. 436), Philipuzzi's (das. 17 S. 425), Lippmann's u. Hawliczek's (Ber. deutsch. G. 1879 S. 69), Hr. Pouchet's (a. a. O.), Gill u. Meusel's (J. Soc. 1868 Bd. 6 S. 466. J. pr. Ch. 107 S. 101), welche zu dem Schlusse geführt haben, dass das Paraffin zu der Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe zu zählen sei; ja nach F. Krafft (Ber. deutsch. G. 1883 S. 391) sollen die Braunkohlenparaffine mit den künstlichen Normalparaffinen identisch sein, und hat dieselbe einzelne Individuen wie $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$, $C_{28}H_{58}$ isolirt. Hervorzuheben ist seine Erklärung für das vorwiegende Vorkommen der Normalparaffine, welche von anderen Isomeren durch die einfachste, somit festste Bindung sich auszeichnen und daher Zerstörungen die widerstandsfähigste Tendenz entgegenbringen. Diese Deutung, deren Trefflichkeit anerkannt werden muss, lässt uns gewöhnliches Paraffin im Lichte einer einfacheren Zusammensetzung erscheinen und ermöglicht consequenterweise die Isolirung einzelner Glieder; — was, sobald man die Möglichkeit der Isomeriefälle bei so hohem Kohlenstoffgehalte ins Auge fasst, ein pures Unding wäre (Ber. deutsch. G. 1881 S. 792). Nichts steht im Wege, dieselbe Thatsache auch auf Paraffine anderen Ursprungs zu übertragen, denn ihrer Darstellung aus Holz, Torf, Ozokerit u. dgl. geht ein Destillationsprocess in hohen Temperaturen voran, welcher die Möglichkeit der Zerstörung loserer Gruppierungen in sich schliesst. Ebenso ist es mit dem Paraffin, welches durch Destillation der Erdölückstände entsteht. Dem müssen jedoch Substanzen entgegengehalten werden, welche paraffinartige Körper von Haus aus enthalten, in erster Linie also Ozokerit und Rohöle in nicht destillirtem Zustande, und da drängt sich von vornherein die Frage auf: sind die bereits fertig gebildeten festen Kohlenwasserstoffe im Ozokerit und Erdöl identisch mit den durch Destillation erhaltenen, oder aber enthalten diese Körper nicht außer den Normalparaffinen in grösserer Menge auch Isomere derselben, oder endlich sind die ersten darin überhaupt vertreten?

Da ich mir jedoch nur die Erforschung des Erdölparaffins zur Aufgabe gemacht, so habe ich die Verhältnisse beim Ozokerit nur flüchtig behandelt. Bekanntlich unterscheidet sich Ozokerit oder im gebleichten Zustande Ceresin vom Paraffin nur unwesentlich und sind zu diesen Unterschieden das Fehlen einer krystallinischen Structur, des Glanzes und Klanges, ferner eine grössere Geschmeidigkeit und Knetbarkeit beim Ceresin dem

¹⁾ Technologie der Mineralöle S. 636.

Paraffin gegenüber zu rechnen. Andere Merkmale, wie chemische Zusammensetzung, Schmelzpunkt, specifisches Gewicht sind bei beiden innerhalb gewisser Grenzen wechselnd, deshalb nicht massgebend. Es waren jedoch diese Kennzeichen bei Vielen so entscheidend, dass sie Paraffin im Ozokerit blos als präformirt angesehen und dessen Entstehung erst durch den Destillationsprocess erklärt haben, und weil dabei auch flüssige Producte in grösserer Menge auftreten, findet man auch die Ansicht verbreitet, bei der Destillation wird der Ozokerit in Paraffin und Erdöl gespalten. Jedenfalls stand dieser Ansicht die Begründung zur Seite, dass man auf anderem Wege als durch Destillation aus dem Ozokerit oder dem Ceresin zum Paraffin nicht gelangen konnte. Es war das jedenfalls ein negativer Beweis, der nur dafür stimmte, wie wenig auf diesem Gebiete überhaupt aufgeklärt war und hat mich durchaus nicht überzeugen können, so dass ich bemüht war, eine Methode aufzufinden, nach welcher es auch auf kaltem Wege möglich sein sollte, aus dem Ozokerit Paraffin darzustellen. Dies ist mir auch tatsächlich gelungen und zwar auf eine verhältnissmässig einfache Art und Weise. Eine grössere Partie selbstbereiteten Ceresins, bei 65° schmelzend, wurde in der Wärme in einem Überschuss von Amylalkohol gelöst und darauf der grösste Theil sich wieder ausscheiden gelassen, wobei ich die Beobachtung machte, dass derselbe in deutlichen perlnutterglänzenden Blättchen krystallinisch war. Die ausgeschiedene Masse wurde filtrirt, vom anhängenden Alkohol abgepresst und darauf derselben Bearbeitung wiederholt unterworfen. Nach fünfmaligem Umkrystallisiren war die Masse nach dem Schmelzen und Wiedererstarren durchscheinend, deutlich krystallinisch, die Erstarrungsfläche hatte dieselben Eigenthümlichkeiten wie beim Paraffin und ist die Erscheinung vom Heben des Schmelzpunktes begleitet gewesen. Bei weiterer Behandlung sind alle diese Eigenschaften schärfer hervorgetreten, so dass bei zehnmaliger Wiederholung dieser Operation das erhaltene Product vom eigentlichen Paraffin wenig unterschieden war und eine Zunahme des Schmelzpunktes um 4° stattgefunden hatte. Die in Amylalkohol in den einzelnen Phasen aufgelösten und aus dem Ceresin entfernten Bestandtheile waren weiche Massen, anfänglich von Salbenconsistenz, hatten ursprünglich 32 bis 33° Schmelzpunkt, der in weiteren Phasen successive angestiegen ist. Es scheint daraus hervorzugehen, dass im Ceresin oder, was dasselbe ist, im Ozokerit neben eigentlichem

krystallinischen Paraffin auch andere kolloide Bestandtheile (amorphes Paraffin) enthalten sind, welche auf dasselbe krystallisierungshindernd einwirken, durch Amylalkohol aber theilweise entfernt werden können, weil ihnen darin eine grössere Auflöslichkeit zukommt als dem Paraffin. Ohne an dieser Stelle auf die muthmassliche Natur dieser Stoffe einzugehen, will ich die Thatsache hervorheben, dass durch öftere Behandlung des Ceresins mit Amylalkohol dasselbe von ihnen grössttentheils befreit und das darin befindliche Paraffin seine Krystallisationsfähigkeit zurückverlangt. Auf den nämlichen Ursachen scheint auch das Krystallinischwerden der Ozokeritdestillate zu beruhen und vollzieht sich ihre Entfernung in diesem Falle durch eine Zersetzung oder Veränderung beim Destillationsprocesse.

{Schluss folgt.}

Brennstoffe.

Dampftellertrockenapparat für Kohle. Nach P. Häuser (D.R.P. No. 42576 u. 42581) werden statt der bisher gebräuchlichen Falllöcher in den Tellern die Ränder an denselben weggelassen und die Arme streichen die Kohle am ganzen äusseren und inneren Umfang der Teller A zum Überfall auf den nächstfolgenden ab; dabei wird die abfallende Kohle an der Innenseite von zwischen die betreffenden Teller hereinragenden kegelförmigen Leitschirmen a geleitet, während sie an der Aussenseite von Ringen b übergeleitet wird, die über einen um den anderen Teller so befestigt sind, dass die am Rande des dazwischen freigelassenen Tellers abfallende Kohle auf den äusseren Umfang des unterliegenden Tellers auffällt. Dabei kommt die Kohle in innige Berührung mit der Luft, welche durch Öffnungen in den Ringen b einströmt, die entweder durch Düsen d (Fig. 100 u. 101), durch ausgestanzte und aus der Stanzöffnung durch schlitzförmig aufgebogene Lappen e (Fig. 99 u. 100), durch reibeisenartig hervorgebrachte Blecheindrücke oder dadurch gebildet werden, dass die Ringe b aus gelochtem Blech oder Drahtgeflecht hergestellt werden. Um die Lufterinströmung durch diese Öffnungen nach Erforderniss bestimmen zu können, werden diese Öffnungen mit rohrbildenden Mänteln f umgeben, mit Hilfe deren die Luftströmung durch die Öffnungen in b entweder als frei oder als gepresst zutretende oder als absaugende wirken gelassen werden kann.

Die Mäntel f, welche die mit Durch-