

bei jeder Umuagelung der Schienen mit Theer sorgfältig zu bestreichen.

Die geringen Kosten, die durch die Verwendung der verzinkten Nägel und Unterlagsplatten verursacht werden, sind reichlich gedeckt, wenn wir nur den schlechtesten Fall annehmen, dass die Dauer der Buchenschwellen um ein Jahr verlängert wird, was nach Obigem ganz gewiss zu erwarten ist, und ich bin der Ansicht, dass dann die Schwellen ebenso lange halten werden, bis sie in der ganzen Länge durch Fäulniss angegriffen sind.

Budapest, Laboratorium der K. ung. Staatseisenbahnen.

Über die Bildung saurer Verbindungen im Erdöl.

Von

R. Zaloziecki.

Die Kenntniss der Verbindungen saurer Natur in Erdölen, ihr Charakter, Menge und Bildung entbehrt nicht der Bedeutung in Rücksicht darauf, dass ihre Gegenwart in leichten Ölen sowohl, welche als Leuchtmateriale dienen, als auch in den Schwerölen, welche als Schmiermittel Verwendung finden, auf Metallconstructions der Lampen im ersten Falle und auf Maschinenbestandtheile (Zapfen, Lager, Kolben u. dgl.) im zweiten von Einfluss ist. Andererseits sind die sauren Körper in Erdölen und ihren wichtigsten Beziehungen wenig studirt, obschon die corrodirenden Eigenschaften der bestraffinirten Mineralöle auf Metalle vielfach festgestellt wurden und die Fähigkeit verschiedener Erdölproducte zur Sauerstoffabsorption Thatsache ist, welche auch im Grossen in der Natur sich abspielt und zur Verharzung und Verpechung mancher Erdöle führt. Eine einfache Beobachtung lehrt uns, dass ein grosser Theil der Sauerstoffverbindungen neutral ist und dass nur ein Theil des Gesamtsauerstoffes an der Bildung saurer Körper theilnimmt, welche auch in erster Linie berufen sind, unsere Aufmerksamkeit in Anspruch zu nehmen.

Ich habe erst in allerletzter Zeit die Erdölsäuren zum abermaligen Gegenstande meiner Untersuchungen gemacht und entgegen späterer Ansichten die ursprüngliche Meinung von Hell und Medinger¹⁾ bestätigt, dass der Hauptmasse der sauren Verbindungen

im Erdöle, den sogenannten Erdölsäuren, der Carbonsäurecharakter abgeht. Meine Untersuchungen haben wahrscheinlich gemacht, dass diese Verbindungen Lactoalkohole waren von schwachem, aber ausgeprägt saurem Charakter, welche nicht nur mit Alkalien und alkalischen Erden, sondern auch mit Oxyden der Schwermetalle einbasische Salze bilden²⁾. Im weiteren hat mich die Frage über die Bildung derselben beschäftigt und habe ich zu diesem Zwecke eine Versuchsreihe über die Oxydirbarkeit der Erdöle angestellt, deren Beschreibung und Ergebnisse ich mitzutheilen beabsichtige.

Meine Versuche waren nur indirect, insofern ich die Menge der jeweils unter verschiedenartig geänderten Bedingungen gebildeten sauren Körper acidimetrisch ermittelte und dieselbe in cc $\frac{n}{10}$ Natronlauge zum Ausdruck brachte. Durch eine nachträglich gemachte Beobachtung war ich auch in den Stand gesetzt, zwei Klassen der sauren Verbindungen zu unterscheiden, welche durch das Verhalten gegen die Indicatoren Phenolphthalein und Methylorange sich unterscheiden liessen und deren relative Menge in Folge dessen der Bestimmung zugänglich gemacht wurde. Bei Anwendung von Phenolphthalein wurde die Gesamtheit der sauren Producte gefunden, während mit Methylorange Säuren des Schwefels zum Ausdruck kamen. In der Gesamtsäurezahl sind ausser den Fettsäuren der Hauptmasse nach die oben erwähnten Lactoalkohole enthalten, deren Salze gegen Phenolphthalein gleichfalls neutral reagiren und man kann deshalb aus der Differenz der beiden Titrirresultate deren relative Menge bestimmen. Die Ausführung der Versuche nahm ich nach folgender Beschreibung vor:

100 cc des zu untersuchenden Öles wurden mit 20 cc $\frac{n}{10}$ Natronlauge in einem trockenen Scheidetrichter anhaltend und stark durchgeschüttelt; dieses Verfahren wurde noch zweimal nach 10 bis 15 minutlicher Unterbrechung wiederholt. Auf diese Art wurde das Öl bis auf geringe Spuren vollständig neutralisirt, denn wie ich mich nach einer abermaligen Bearbeitung des ausgewaschenen und getrockneten Öles mit frischen Natronmengen überzeugt habe, hat deren Titer beinahe gar nicht gelitten. Nachdem die wässrige Schicht sich vollständig von dem Öle abgesetzt hat, was mitunter lange Zeit in Anspruch nahm, wurde dieselbe durch ein trockenes Filter in ein trockenes Wassergläschen filtrirt und vom Filtrate je 5 cc zur Titrirung mit $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure verwendet und

¹⁾ Ber. deutsch. G. 7, 1216 u. 10, 451.

²⁾ Das. 24, 1808; vgl. S. 422 d. Z.

in vielen Fällen zwei Bestimmungen, eine mit Phenolphthalein, die andere mit Methylorange angestellt. Auf diese Weise wurden zwei Rohöle, deren Destillate, ein aus Schwerölen durch Überhitzung dargestelltes Kerosin, gereinigte Mittel- und Schweröle im frischen Zustande untersucht. Eine zweite Reihe umfasste die nämlichen Producte nach bewirkter Oxydation durch einen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur, ausgeführt in der Art, dass mittels einer Wasserstrahlpumpe durch die in einem Kolben befindlichen Öle Luft durchgesaugt wurde. Weiter habe ich die Wirkung der Luft in höherer Temperatur und zum Schluss Destillationen einzelner Producte im Luft- und Sauerstoffstrom vorgenommen. Auf diese Art sind die folgenden Tabellen entstanden, welche ich der Übersichtlichkeit halber gesondert wiedergebe.

(Siehe umstehend.)

Bei der Destillation des Schweröles im Sauerstoffstrom in Temperaturen über 350° erfolgte Selbstentzündung mit verheerender Explosion, so dass eine Wiederholung dieses Versuches unterblieb. Während der Destillation in Luft und in höherem Maasse im Sauerstoffstrom hat sich in höheren Temperaturen reichlich Wasser gebildet, welches sauer reagirte (theilweise von Essigsäure stammend) und im Kühlrohre in geringen Mengen einen zähen dunkelgefärbten Stoff absetzte. Das Destillat hat den ausgeprägten stechenden Geruch nach Fettsäuren gezeigt, welcher sonst bei der Luftoxydation in gewöhnlicher Temperatur nicht auftrat.

Die Bildung von Fettsäuren ist jedenfalls mit dem Auftreten von Wasser in Verbindung zu setzen und durch Oxydation von endständigen Methylgruppen zu Carboxyl zu erklären, und scheinen diesem Prozesse die Hauptbestandtheile der Erdöle, die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe unterworfen zu sein. Anders verhält es sich mit der Bildung der Lactoalkohole, welche aus den Untersuchungen zu folgern den anderen Bestandtheilen der Erdöle ihr Dasein verdanken und wahrscheinlich aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch gelinde Oxydation entstehen. Die Gründe dafür müssen aus den einzelnen Versuchen herausgeholt werden und zwar wurde ein gereinigtes Mittelöl beinahe gar nicht, ein raffiniertes Schweröl nur wenig bei der Luftoxydation bei gewöhnlicher Temperatur geändert; dagegen ein Mittelöl, 10 mal destillirt, wurde erheblich sauer gemacht und desgleichen ein durch Zersetzung gewonnenes Öl, wobei in beiden Fällen eine Überhitzung, somit Bildung ungesättigter Verbindungen angenommen werden kann, ferner sind Rohöle und ungereinigte

Destillate einer grösseren Säurezunahme fähig als gereinigte. Über weitere diesbezügliche Betrachtungen verweise ich auf meine erwähnte Arbeit „Über die chemische Constitution der Sauerstoffverbindungen im Erdöl“.

Höchst bemerkenswerth ist in einigen Fällen die hohe Säurezahl bei der Titration mit Methylorange als Indicator und zwar vorzüglich bei der Oxydationswirkung in hoher Temperatur. Da organische Säuren, die Lactoalkohole und Phenole sich gegen Methylorange neutral verhalten, so muss die obige Beobachtung uns auf die Gegenwart von Mineralsäuren leiten und kann die specielle Wahl nur Säuren des Schwefels betreffen. Die Gegenwart derselben würde sich ohne Weiteres erklären bei mit Schwefelsäure gereinigten Destillaten; da aber rohe Destillate beinahe die gleiche Säurezahl zeigen mit Methylorange wie mit Schwefelsäure gereinigte, so muss in der ursprünglichen Substanz, dem Rohöl, das Material zu ihrer Bildung vorhanden gewesen sein und die Annahme oxydirbarer organischer Verbindungen erscheint vollständig gerechtfertigt. In welcher Form dieselben im Erdöl sich finden, ist nicht mit Bestimmtheit zu entscheiden — am wahrscheinlichsten sind Merkaptane und Sulfide, welche durch Oxydation mit Sauerstoff Sulfosäuren (bez. Sulfone, Schwefel- und Schwefligsäure) liefern können. Doch ist auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass complicirte organische Schwefelverbindungen ein gleiches Schicksal theilen.

Aus der Gesammtheit der Versuche kann der Schluss gezogen werden, dass die Acidität der Erdöle, besonders der gereinigten neutralen Destillate, bei der Oxydation in gewöhnlichen Bedingungen unbeträchtlich ist und vorzüglich durch Bildung von Lactoalkoholen zu Stande kommt: dagegen ist in höheren Temperaturen die Säurezunahme bei der Oxydation bedeutend und nehmen daran ausser Lactoalkoholen und Fettsäuren organische Sulfosäuren bez. Schwefel- und Schwefligsäure Theil. Die Grösse der Acidität kann in Abhängigkeit gebracht werden von dem Umfange der Zersetzung, d. h. Höhe der Temperatur, Menge des Sauerstoffes und Anwesenheit oxydirbarer Schwefelverbindungen. Die Thatsache, dass niedriger siedende Fractionen (Mittelöle) stärker sauer sind als höher siedende (Schweröle), kann secundären Ursachen zugeschrieben werden und findet Erklärung in einer theilweisen Zersetzung saurer Verbindungen bei der Destillation in hohen Temperaturen.

Die Farbe der Öle steht nicht im directen Zusammenhange mit der Säuremenge und

1. Bestimmung der fertig gebildeten Säuremenge.

Gattung	Anzahl cc $\frac{n}{10}$ Säure zum Zurück- titriren von 5 cc verbrauchter $\frac{n}{10}$ Lauge		Gesamtsäure- menge in 100 cc Öl ausgedrückt durch cc $\frac{n}{10}$ Natronlauge	Bemerkung
	Phenolphthaleïn	Methylorange		
Rohöl 1 (von Klentschany, hellgelb)	4,6	—	1,6	Für ausgestrichene Stellen unter der Rubrik Methylorange ist der Unterschied gegen den ursprünglichen Titer gering; desgleichen gilt für die anderen Tabellen. In manchen Fällen erwies sich eine Titration mit Methylorange in Folge der dunklen Farbe der Lauge unmöglich.
Rohöl 2 (v. Zagorzany, dunkel, zäh)	4,2	—	3,2	
Leichtöl 1 (—150°)	4,6	—	1,6	
- 2	4,6	—	1,6	
Mittelöl 1 (150—300°)	4,5	—	2,0	
Dasselbe nach dem Waschen noch- mals destillirt	4,6	—	1,6	
Dasselbe nach dem Waschen 10 mal destillirt	3,9	—	4,4	
Mittelöl 2	3,5	—	6,0	
Mittelöl raffinirt 3	4,9	—	0,4	
Schweröl 1	4,4	—	2,4	
- 2	4,0	—	4,0	
- raffinirt 3	4,8	—	0,8	
Mittelöl aus Schweröl durch Zer- setzung in hoher Temperatur	3,4	—	6,4	

II. Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur mittelst Luftstroms.

Gattung	Anzahl cc $\frac{n}{10}$ Säure zum Zurück- titriren von 5 cc verbrauchter $\frac{n}{10}$ Lauge		Gesamtsäure- menge in 100 cc Öl ausgedrückt durch cc $\frac{n}{10}$ Natronlauge	Stunden
	Phenolphthaleïn	Methylorange		
Rohöl 1	4,1	—	3,6	12
- 2	3,9	—	4,4	-
Mittelöl 1 (neutral)	4,5	—	2,0	24
- 2	4,4	—	2,4	-
- 3 (raffinirt, neutral)	4,9	—	0,4	12
Schweröl 3 (raffinirt, neutral)	4,6	—	1,6	-

III. Oxydation in höherer Temperatur mit Luft oder Sauerstoff.

Gattung	Anzahl cc $\frac{n}{10}$ Säure zum Zurück- titriren von 5 cc verbrauchter $\frac{n}{10}$ Lauge		Gesamtsäure- menge in 100 cc Öl ausgedrückt in cc $\frac{n}{10}$ Natronlauge	Bemerkungen
	Phenolphthaleïn	Methylorange		
Mittelöl 3 (raff. neutral), bei 120 bis 130° Luft durch 5 Stunden geleitet	3,6	4,8	5,6	
Schweröl 3 (raff. neutral), bei 150 bis 160° Luft durch 6 Stunden geleitet	3,2	4,6	7,2	
Mittelöl 3, destillirt im Sauerstoff- strom, Destillat (bis 300°) nach Rückstand besonders untersucht	1,4 auf 10 cc Lauge	0,8 auf 5 cc Lauge	34,4	Destillat
	1,5 auf 10 cc Lauge	—	14,0	Rückstand
			38,4	Zusammen
Mittelöl 2 (roh), destillirt im Sauer- stoffstrome	2,0 auf 10 cc Lauge	2,2 auf 5 cc Lauge	32,0	
Schweröl 3 (raff. neutral), destillirt im Luftstrome	2,6	3,4	9,6	

Oxydirbarkeit, denn es sind wohl im Laufe meiner Untersuchungen Ausnahmen vorgekommen, wo ein lichter Product eine bedeutendere Säurezahl aufwies als ein dunkelgefärbtes. Wenn ich Vermuthungen über den Farbstoff der Bitumena aufstellen soll, so kann ich nicht umhin, denselben in die Kategorie echter Farbstoffe zu zählen und in das Molekül derselben Schwefel bez. Stickstoffatome einzuschreiben. Vorzüglich scheint der Schwefel darin eine Rolle zu spielen, und dürfte der Farbstoff der Erdöle den geschwefelten beizuzählen sein; so fand Pawlewski im rohen Farbstoffe des Ozokerits aus Truskawiec 3,76 Proc. Schwefel (Kosmos 1890, 1, 2 (polnisch)). Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass der Farbstoff ursprünglich im Leukozustande vorhanden war und erst durch Oxydation nachträglich hervorgerufen wurde, oder aber, dass derselbe einer oxydirenden Condensation der Bestandtheile sein Dasein verdankt.

Am Schlusse will ich noch eines Oxydationsversuches gedenken, welchen ich in Gegenwart von Alkali angestellt habe in der Art, dass durch 100 cc raffinirtes neutrales Mittelöl 3 + 20 cc $\frac{n}{10}$ Natronlauge 12 Stunden lang Luft bei gewöhnlicher Temperatur geleitet wurde. Selbstverständlich hat neben einer Verflüchtigung der leichteren Bestandtheile des Öles auch eine Concentration der Natronlauge und der Übergang derselben in Sodälösung stattgefunden. Bei der Titration der Lauge habe ich auf 5 cc derselben 1,5 cc mit Phenolphthalein und 6,3 cc $\frac{n}{10}$ Säure mit Methylorange verbraucht. Da nun kohlen-saures Natrium gegen Phenolphthalein einbasisch ist, so muss man das Resultat verdoppeln und bekommt — reducirt auf das Concentrationsverhältniss 6,3 : 5 — 2,4 cc $\frac{n}{10}$ Säure zum Zurücktitriren für die ursprünglichen 5 cc oder 10,4 cc als Gesamtsäuremenge in 100 cc Öl, ausgedrückt durch cc $\frac{n}{10}$ Natronlauge. Wie man sieht, ist die Säurezunahme bei der Oxydation in Gegenwart von Alkalien auch bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr bedeutende. Dieser Beobachtung reihen sich auch bekannte Thatsachen an, auf deren Grundlage das E. Schaal'sche Patent No. 32705 zur Darstellung von Seifen aus Erdölen beruht, und in neuester Zeit hat Schestopal (Chemzg. 1891, 352) darauf hingewiesen und die Luftmischung bei der Reinigung mit Natronlauge abfällig beurtheilt.

Lemberg (chem.-techn. Laboratorium), Juni 1891.

Brennstoffe, Feuerungen.

Mächtige Steinkohlenfelder sollen zwischen Bayreuth und Neuenmarkt aufgefunden sein.

Die Klassirung der zu verwaschenen Kohlen ist nach Müller (Zft. deutsch. Ing. 1891 S. 674) nicht überall gleich; die Grenzwerte der Korngrösse sind für

Würfel a	45 bis 85 mm
- b	25 - 55 -
- c	15 - 25 -
Nusskohlen	8 - 16 -
Perlkohlen	3 - 8 -
Staubkohlen	0 - 4 -

Der Koksofen von M. Kleist (D.R.P. No. 56 488) steht auf Säulen mit einem Trägergerüst, welches mit gusseisernen Platten A (Fig. 166 bis 169) überdeckt ist und in welchem

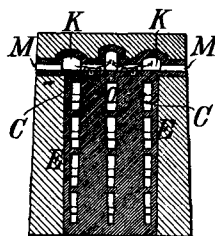


Fig. 166.

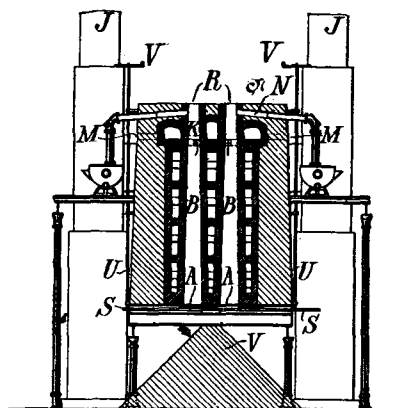


Fig. 167.

unterhalb der Öfen Löcher mit Schiebern angebracht sind, um die Kammern entleeren zu können. Die, je 1750 k Kohlen fassenden Kammern B sind von rechteckigem, unten sich erweiterndem Querschnitt, in zwei Reihen parallel mit einem Zwischenraum C zu einander angeordnet. Die Räume C sind mit Züge bildenden Platten D und mit Bindesteinen E versehen. Die aus den Kammern B durch die Löcher F in die Sammelkanäle K und L und in die Räume C strömenden Gase erhalten durch die Öffnungen G in der Stirnwand Luft zugeführt und verbrennen, während sie um die Platten D herumziehen, da-