

In letzter Zeit ist von der Versuchsstation Bonn eine Methode vorgesehen, die weiter zu prüfen sich empfiehlt. Bonn schlägt directe Fällung der in Wagner's Lösung übergegangenen Phosphorsäure durch Ammoniumnitrat und Magnesiamixtur vor. Schon vor Jahresfrist ist derselbe Gedanke an hiesiger Station aufgetreten. Es wurde eine mit Differenzlösung bezeichnete Lösung von Citronensäure und Ammoniak hergestellt in der Weise, dass dieselbe in 100 cc der mit Magnesiamixtur zu fällenden Flüssigkeit genau soviel Citronensäure und Ammoniak enthielt, wie bei der Superphosphatanalyse (also gewöhnliche Citratlösung minus Wagner's Lösung), doch sind wir von der Methode abgekommen, weil die Resultate nicht immer befriedigten, oft zu hoch ausfielen, oft auch Kieselsäureausscheidung auf Zusatz der Differenzlösung bei längerem Stehen stattfand. Bonn hatte denselben Gedanken, nur nicht auf 100 cc, sondern auf 85 cc der mit Magnesiamixtur zu fällenden Flüssigkeit bezogen. Die Aufforderung Bonns, die Methode zu prüfen, fiel in eine arbeitsreiche Zeit, so dass nur wenige Versuche gemacht werden konnten.

Laufende No.	Molybdänmethode		Methode Bonn	
1	0,1229		0,1248	
2	0,1271		0,1300	
3	0,0980		0,0973	
4	0,1000		0,1030	
5	0,1153		0,1204	
	Molybd.	Müller	Oxyd.	Bonn
6	0,1286	0,1274	0,1283	0,1306

Drei und zwei Lösungen wurden auch mit Bonnscher Lösung versetzt und ohne Magnesiamixtur ausgerührt; es entstand ein Niederschlag von wesentlich Calciumphosphat, derselbe wurde geglüht, mit dünner Salzsäure gekocht, die unlösliche Kieselsäure abfiltrirt, verascht und gewogen.

Fall 1 ergab 0,0031 g SiO_2 ,
- 2 - 0,0045 g -

Vorerwähntes Thomas No. 26 ergab nach Bonnscher Methode 0,1320 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und abzuscheidende Kieselsäure 0,0020 g; die künstlich mit Kieselsäure angereicherte Lösung ergab anstatt 0,0923 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1465 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und abzuscheidende Kieselsäure 0,0465 g, dies alles wohl Zeichen dafür, dass diese Methode keineswegs einwandfrei ist.

Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Theer- und Erdöldestillate und über die Theorie der Erdölbildung.¹⁾

Von

Fr. Heusler.

(Mittheilung a.d. chem. Institut der Universität Bonn.)

Die folgende Untersuchung knüpft an die Arbeiten an, durch welche ich in den letzten Jahren die chemische Zusammensetzung der niedrig siedenden indifferenten Bestandtheile des Braunkohlentheers kennen gelehrt habe (Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 1665; 28, 488). Nachdem durch diese Arbeiten die Chemie der Braunkohlentheeröle ihr wissenschaftliches Fundament erhalten hatte, war es möglich, mit Aussicht auf Erfolg die Bearbeitung gewisser Probleme zu unternehmen, deren rationelle Lösung ohne die nunmehr erreichte Kenntniss der Zusammensetzung des Braunkohlentheers nur durch Zufall gelingen konnte.

Ein derartiges Problem ist die Entschwefelung der Braunkohlentheerdestillate. Ich habe nachgewiesen, dass der Braunkohlentheer Thiophen enthält und alsbald, nachdem ich diese Beobachtung gemacht hatte, nach Reactionen des Thiophens gesucht, welche seine Entfernung aus den Braunkohlenölen ermöglichen. Bei dieser Gelegenheit habe ich beobachtet, dass das Thiophen angegriffen wird von gewissen wasserfreien Metallchloriden. Beispielsweise wirkt Titanchlorid auf Thiophen schon in der Kälte lebhaft ein, es entsteht eine rothbraune Masse, welche im verschlossenen Gefäss aufbewahrt, reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff entwickelt. Erwärmt man Thiophen mit wasserfreiem Eisenchlorid oder Aluminiumchlorid, so erfolgt ebenfalls eine beträchtliche Schwefelwasserstoffentwicklung. Um die Reactionsprodukte kennen zu lernen, habe ich die Papierhülse eines Extractionsapparates mit Aluminiumchlorid beschickt und die Dämpfe von Thiophen längere Zeit auf das Aluminiumchlorid einwirken lassen. Das Aluminiumchlorid wird zunächst oberflächlich schwarz und quillt allmählich, während wenig Salzsäure und Schwefelwasserstoff entweichen, zu einer schwarzen harzigen Masse auf. Schliesslich ist der grössere Theil des Thiophens in Reaction getreten; das noch in dem Kolben vorhandene Thiophen hinterlässt beim Verdunsten reichliche Mengen eines schwefelhaltigen Harzes, welches in der Kälte eine hellgelbe, horn- bis glasartige, in Benzol leicht lösliche Masse bildet.

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung des rheinischen Bezirksvereins zu Köln am 9. Februar 1896.

Die schwarze Aluminiumchloridverbindung wurde zunächst mit Benzol gewaschen, das noch weitere Mengen jenes benzollöslichen Harzes aufnahm. Zerreibt man nun mehr die Verbindung mit Wasser, so geht sie unter Schwefelwasserstoffentwicklung in ein gelbes Pulver über, welches mit Salzsäure gekocht, weitere Mengen Schwefelwasserstoff abspaltet. Das mit Salzsäure gekochte Pulver gibt an Benzol weitere Mengen des erwähnten Harzes ab.

Die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Thiophen verläuft also offenbar in der Art, dass unter Bildung von Salzsäure und Schwefelwasserstoff ein schwefelhaltiges Harz und Aluminiumsulfid bez. Aluminiumsulfochlorid gebildet werden.

Zu sehr überraschenden Resultaten hat nun das Studium der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Braunkohlentheeröle geführt. Es findet unter gewissen Bedingungen in der That eine quantitative Zerstörung der Thiophene statt; aber gleichzeitig werden, und zwar ebenfalls quantitativ, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in hochsiedende Schmieröle verwandelt. Man erzielt also einen Effect, wie er durch die übliche Schwefelsäurewäsche der Braunkohlentheeröle überhaupt nicht erreicht werden kann; denn diese entfernt stets nur einen Theil der ungesättigten Substanzen, welche zudem nicht oder nur zum kleinen Theil in verwerthbare Producte umgewandelt werden, und ist ebensowenig im Stande, eine vollständige Entschwefelung der Theeröle herbeizuführen.

In ganz analoger Weise verhalten sich die Schiefertheeröle gegenüber dem Aluminiumchlorid.

Von Bedeutung ist, dass auch die Erdöle mittels Aluminiumchlorid entschwefelt werden können, obschon wenigstens das schwefelreiche Ohioerdöl seinen Schwefel nicht in Form von Thiophenen enthält. Schliesslich lassen sich auch gewisse Destillate des Steinkohlentheers durch Behandlung mit Aluminiumchlorid in sehr einfacher Weise von ihrem Gehalt an ungesättigten Verbindungen und Thiophenen quantitativ befreien.

Die Menge Aluminiumchlorid, welche man in Reaction bringen muss, um ein gegebenes Theer- oder Erdöldestillat von dem Gehalt an ungesättigten Substanzen und an Schwefelverbindungen zu befreien, hängt theils von der Natur der zu entfernenden Substanzen, theils von deren prozentischer Menge ab. So werden gewisse im Steinkohlentheer vorkommende ungesättigte Substanzen wie das Inden und Cumaron schon

durch sehr viel kleinere Mengen Aluminiumchlorid polymerisiert als die im Braunkohlentheer und Schiefertheer enthaltenen ungesättigten Substanzen. Bei gleicher Constitution der zu entfernenden Verbindungen steht die anzuwendende Menge Aluminiumchlorid in einem bestimmten Verhältniss zu dem Procentgehalt an ungesättigten, bez. geschwefelten Verbindungen. Während man zur Entfernung dieser Verunreinigungen beim Braunkohlentheer und Schiefertheer etwa 5 Proc. Aluminiumchlorid anwenden muss, genügen zu diesem Zweck bei den Erdöldestillaten bereits Bruchtheile eines Procents. Die Entschwefelung der erstgenannten Producte mittels Aluminiumchlorid hat daher einstweilen nur ein theoretisches Interesse; dagegen dürfte die Reinigung schwefelreicher Erdöle mittels Aluminiumchlorid auch für die Praxis von Interesse sein.

Was die Ausführung der Reaction anlangt, so beginnt die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf die verschiedenen Theer- und Erdöldestillate zum Theil schon in der Kälte. Zu ihrer Durchführung ist es indess erforderlich, einige Zeit zum Sieden zu erhitzen. Die dabei eintretende Reaction ist häufig ausserordentlich heftig, wenn man die gesammte erforderliche Menge Aluminiumchlorid auf einmal zugesetzt hat. Man verfährt daher zweckmässig in der Art, dass man in das am Rückflusskühler erhitzte Öl unter lebhaftem Umschütteln bez. Rühren das Aluminiumchlorid in kleinen Portionen nach und nach einträgt. Nachdem alles Aluminiumchlorid eingetragen ist, kocht man zur Vollendung der unter Salzsäure- und namentlich gegen Ende auch unter Schwefelwasserstoffentwicklung verlaufenden Reaction noch etwa eine halbe Stunde und lässt alsdann erkalten. Das Gelingen der Operation erfordert natürlich die Anwendung von frischem Aluminiumchlorid und den Ausschluss von Feuchtigkeit.

Das erkaltete Reactionsproduct besteht aus einem schweren, aluminiumhaltigen Harz und einem darüber stehenden Öl, welches von dem Harz abgegossen und in der im speciellen Theil beschriebenen Weise verarbeitet wird.

Ich gehe nunmehr dazu über, zunächst die bei den einzelnen Theer- und Erdöldestillaten erhaltenen Ergebnisse zu besprechen.

I. Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Braunkohlen- und Schiefertheeröle.

Die bis 180° siedenden indifferenten Bestandtheile des Braunkohlentheers bestehen

nach meinen eingangs erwähnten Untersuchungen im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe, aus Paraffinen und Naphthenen und aus Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe. Daneben finden sich Spuren von Ketonen und Nitrilen, während die in bemerkenswerthen Mengen vorhandenen Schwefelverbindungen des Braunkohlentheers der Thiophenreihe angehören. Was das quantitative Mischungsverhältniss dieser Kohlenwasserstoffklassen anlangt, so nimmt, wie ich zeigte, der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen mit steigendem Siedepunkt ab, derjenige an Paraffinen mit steigendem Siedepunkt zu.

Im Durchschnitt dürften die bis 180° siedenden Anteile des Braunkohlentheers zu etwas über $\frac{1}{3}$ aus Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe bestehen, während die Menge der Thiophene in dem von mir untersuchten Öl nahezu 5 Proc. betrug.

Ich habe verschiedene Fractionen der unter 200° siedenden Braunkohlentheeröle in der oben beschriebenen Weise mit Aluminiumchlorid behandelt; dabei hat sich gezeigt, dass etwa 5 Proc. Aluminiumchlorid nötig sind, um eine vollkommene Entfernung der Äthylen und Thiophene zu erzielen. Die Trennung der Reactionsproducte bewirkt man in der Art, dass man das von dem aluminiumhaltigen Harz abgegossene Öl mit Wasserdampf destillirt; es gehen dann die nicht angegriffenen gesättigten Kohlenwasserstoffe (Benzole, Paraffine und Naphtene) über. Die Menge der letzteren betrug beispielsweise bei einer von 150 bis 170° abgenommenen Fraction 61,5 Volum-procent. Dieses Dampfdestillat, welches mit Colonne fast vollständig von 140 bis 170° überdestillirte, besass einen sehr reinen, deutlich aromatischen Geruch und färbte concentrirte Schwefelsäure gelb (nicht roth wie das Ausgangsmaterial); ein Tropfen Brom gibt mit diesem Öl in der Kälte sofort Bromwasserstoff, die Laubenheimer'sche Reaction mit Phenantrenchinon, Eisessig und Schwefelsäure ergibt keine röthliche Färbung. Das Öl enthält also weder ungesättigte Substanzen noch Homologen des Thiophens.

Zu einem besonders interessanten Resultat hat ein anderer Versuch geführt, bei welchem die gleiche Fraction des Braunkohlentheers mit etwas weniger als 5 Proc. Aluminiumchlorid in Reaction gebracht wurde. In diesem Fall enthielt das mit Wasserdampf übergetriebene indifferente Öl ebenfalls keine Äthylen mehr; dagegen gab dasselbe mit dem Laubenheimer'schen Reagens eine Rosafärbung, welche die Anwesenheit von Homologen des Thiophens be-

weist. Man ersieht daraus, dass die Einwirkung des Aluminiumchlorids sich zuerst auf die Äthylen erstreckt und dass erst nach deren Umformung die Entschwefelung zu Ende geführt wird.

Wenn man in der besprochenen Art und Weise die unveränderten gesättigten Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf übertreibt, so bleiben im Rückstand erhebliche Mengen eines dickflüssigen Öles. Dieses Öl enthält geringe Mengen von Chlor, welche man indess durch kurzes Aufkochen des vom Wasser abgehobenen Products mit Ätzkalk leicht und quantitativ entfernen kann. Die weitere Trennung der Bestandtheile dieses Öls erfolgt durch Destillation unter verminderterem Druck. Es gehen dann erst geringe Mengen einer Zwischenfraction und sodann bedeutende Mengen schwefelfreier hochsiedender dickflüssiger Öle über, welche durch Einwirkung des Aluminiumchlorids auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe des Braunkohlentheeröls entstanden sind und den Charakter von Schmierölen haben. Im Kolben hinterbleiben zähe, kaum bewegliche Massen, welche die aus den Thiophenen entstandenen Harze enthalten.

Ein in der beschriebenen Weise aus der von 100 bis 110° abgenommenen Fraction des Braunkohlentheers gewonnenes Schmieröl sott bei 25 mm Druck von 200 bis 270° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1492 g gaben 0,1662 g H₂O und 0,4787 g CO₂, also:

12,38 Proc. H
87,50 Proc. C.

Das aluminiumhaltige Harz, welches bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Braunkohlentheeröle entsteht, wird auf Zusatz von Wasser unter Abscheidung eines dunkel gefärbten Öles zersetzt. Destillirt man das letztere mit Wasserdampf, so geht ein eigenthümlich pfefferminzartig riechendes farbloses Öl über, dessen geringe Menge, etwa 1 Proc. des angewandten Theeröls, eine weitere Untersuchung verhindert hat; im Rückstand der Wasserdampfdestillation bleiben geringe Mengen einer schwarzen harzigen Masse.

Zu ganz ähnlichen Resultaten hat das Studium der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Destillationsproducte der bituminösen Schiefer von Schottland geführt. Da Herr Nefgen zur Zeit mit einer ausgedehnten Untersuchung der neutralen Bestandtheile des Schiefertheervorlaufs beschäftigt ist und wir voraussichtlich in einigen Monaten die Resultate dieser Arbeit werden mittheilen können, so beschränke ich mich hier auf einige kurze Angaben.

Die Menge der gesättigten Kohlenwasserstoffe in den unter 180° siedenden Anteilen des Schiefertheers ist ungefähr dieselbe wie diejenige der gleichen Substanzen im Braunkohlentheer, obschon das Mischungsverhältniss der 3 Klassen der Paraffine, Naphtene und Benzolkohlenwasserstoffe ein durchaus anderes ist als im Braunkohlentheer. Wir fanden die Menge der gesättigten Substanzen in der von 100 bis 110° siedenden Fraction des Schiefertheers zu rund 60 Proc. Während aber zur Erlangung dieses Resultats nach den bisher zur Verfügung stehenden Methoden die angestrengte Arbeit von Wochen erforderlich war, konnte dasselbe durch Behandlung des gleichen Materials mit 5 bis 6 Proc. Aluminiumchlorid in wenigen Stunden bestätigt werden. Es ergab sich auf diesem Wege der Gehalt jener Fraction an gesättigten Kohlenwasserstoffen zu 62 Proc.

Der Verlauf der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Schiefertheeröle ist im Übrigen der gleiche wie beim Braunkohlentheer, insbesondere entweicht ebenfalls gegen Ende der Reaction Schwefelwasserstoff. Die ungesättigten Substanzen des Schiefertheers liefern ebenfalls Schmieröle von gleicher Viscosität und gleichem Siedepunkt, wie sie aus den entsprechenden Fractionen des Braunkohlentheers erhalten wurden.

II. Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Erdöldestillate.

Nachdem die bisher mitgetheilten Versuche zu dem Ergebniss geführt hatten, dass das Aluminiumchlorid eine quantitative Entfernung nicht nur der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, sondern auch der Schwefelverbindungen aus den Braunkohlen- und Schiefertheerölen ermöglicht, schien es geboten, diese Versuche auf die Erdöldestillate zu übertragen. Da der Gehalt der letzteren an ungesättigten und geschwefelten Verbindungen in der Regel ein sehr geringer ist, so war es wahrscheinlich, dass man in diesem Fall mit viel geringeren Mengen von Aluminiumchlorid den gewünschten Erfolg würde erzielen können. Die angestellten Versuche haben diese Annahme in vollem Umfange bestätigt und dadurch zugleich in wünschenswerther Weise eine Ausklärung darüber gegeben, in welcher Weise das Aluminiumchlorid auf derartige Gemenge gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe einwirkt.

Ich begann meine Versuche mit einer in der Hauptsache von 130 bis 170° siedenden Fraction von rohem, elsässischem Erdöl, welche Herr Dr. G. Krämer mir zu überlassen die Güte hatte. Als 200 cc dieses

Öles mit 4 g Aluminiumchlorid gekocht wurden, erfolgte alsbald die Entwicklung von Salzsäure und viel Schwefelwasserstoff. Das erkaltete und von dem aluminiumhaltigen Harz abgegossene Öl wurde durch Destillation mit Wasserdampf zerlegt in ein schwefelfreies Benzin (187 cc = 93,5 Proc.) und ein Schmieröl, dessen Menge — 5 cc — zu näherer Untersuchung zu gering war. Das mit Colonne fractionirte Benzin färbte concentrirte Schwefelsäure beim Schütteln nicht; auch nach vierstündiger Berührung war die Schwefelsäure noch farblos. Ich erinnere mich nicht, bei einem durch die Schwefelsäurewäsche im Grossbetrieb gereinigten Benzin jemals eine so gute Schwefelsäurereaction gesehen zu haben.

Ein weiterer Versuch ergab, dass beim Erwärmen von 200 cc des gleichen Erdöldestillates mit nur 1 g Aluminiumchlorid in einer Ausbeute von 95 Proc. ein entschwefeltes Benzin erhalten wurde, welches ebenfalls schon eine gute Schwefelsäurereaction gab (schwache Gelbfärbung, welche beim mehrstündigen Stehen nicht in roth umschlägt).

Das aluminiumhaltige Harz, welches bei dieser Gelegenheit erhalten wurde, gab mit Wasser ebenfalls ein dunkles pfefferminzartig riechendes Öl.

Die Versuche mit dem elsässischen Erdöl zeigten, dass man unter geeigneten Bedingungen mit sehr geringen Mengen von Aluminiumchlorid einen Effect erzielen kann, welchen concentrirte Schwefelsäure entweder nur schwierig oder garnicht zu erreichen gestattet. Zu denjenigen Producten, wo die concentrirte Schwefelsäure den Dienst versagt, gehört bekanntlich das Ohioerdöl. Da die Reinigung und Entschwefelung der Leuchtölfractionen dieses Erdöls — ungeachtet der Einführung des Verfahrens von Frasch — von grosser Bedeutung ist, so habe ich auch dieses Material in den Kreis meiner Studien gezogen. Ich bin Herrn Geheimrath Engler für die Überlassung des erforderlichen rohen Ohioerdöles zu Dank verpflichtet. Durch fractionirte Destillation wurden die bis 150° siedenden Benzinfractionen und die von 150 bis 280° abgenommene Leuchtölfraction gewonnen.

Zunächst war es von Interesse, Aluminiumchlorid auf die Benzinfractionen einwirken zu lassen. Die Reaction erfolgte unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung. Der Umstand, dass Schmieröle oder sonstige hochmolekulare Producte bei dieser Gelegenheit überhaupt nicht entstehen, beweist, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Vorlauf des Ohioerd-

öls nicht enthalten sind. Infolge dieses Umstandes hätten die Benzinfraktionen des Ohioerdöls die bekannten Reactionen der Thiophene (Indopheninreaction und Laubenthaler'sche Reaction) geben müssen, falls die Schwefelverbindungen des Ohioerdöls der Thiophenreihe angehörten. Denn eine Verdeckung dieser Farbreactionen, wie sie z. B. bei rohem Braunkohlentheeröl durch die Anwesenheit ungesättigter Substanzen bedingt wird, ist bei dem Vorlauf des Ohioerdöls nicht zu befürchten. Diese Reactionen treten indess nicht ein und die Schwefelverbindungen des Ohioerdöls gehören daher nicht der Thiophenreihe an. Trotzdem werden diese Verbindungen durch Aluminiumchlorid vollkommen zerstört²⁾), und es ist für das von mir ausgearbeitete Verfahren sehr günstig, dass dabei kein schwefelhaltiges Harz, sondern lediglich Schwefelwasserstoff und anscheinend Aluminiumsulfochlorid gebildet wird.

Ich bin nicht in der Lage, die einzelnen Versuche, welche zur Ausarbeitung des folgenden Verfahrens erforderlich waren, im Einzelnen zu besprechen, begnüge mich vielmehr, dieses selbst kurz anzuführen.

Man erhitzt die Leuchtlölfraction des Ohioerdöls mit soviel Aluminiumchlorid, als zur Vollendung des Entschwefelungsprocesses erfahrungsgemäss nöthig ist (im Kleinen genügen 0,8 Proc.), in einem mit Rührwerk versehenen Apparat langsam zum beginnenden Sieden. Es erfolgt eine ausserordentlich lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung-daneben spaltet sich Salzsäure ab. Nachdem die Reaction nachgelassen hat, kocht man noch einige Zeit, lässt sodann erkalten und trennt das gereinigte Petroleum von dem harzigen Bodensatz. Man wäscht daselbe zur Entfernung des gelösten Schwefelwasserstoffes mit Natronlauge und destillirt. Die Ausbeute an gereinigtem Petroleum beträgt 97 Proc. des angewandten rohen Leuchtlöls. Da bei der Reaction aus den oben erörterten Gründen weder Schmieröle noch Harze sich bilden, so findet bei der Rectification des gereinigten Brennöls ein nennenswerther Verlust nicht mehr statt.

Das mittels Aluminiumchlorid gereinigte Ohiopetroleum gibt mit conc. Schwefelsäure eine röthliche Färbung, während die im Handel befindlichen Petroleumsorten bei dieser Gelegenheit oft eine schmutzig braunrothe Farbe, sowie Harzbildung ergeben.

²⁾ Mit Ausnahme der niedrig siedenden, bei welchen die erforderliche Reactionstemperatur nicht erreicht wird. Auch die mit Aluminiumchlorid erwärme, aber nicht vollkommen entschwefelte Fraktion 80 bis 100 des Ohiivorlaufs gab übrigens nach dieser Behandlung keine Indopheninreaction.

Ich bemerke bei der Gelegenheit, dass man im Petroleum sehr bequem einen Gehalt an Schwefel entdecken kann, wenn man einige Cubikcentimeter davon im Reagircylinder mit einem Körnchen Aluminiumchlorid kocht; ich habe in Bonn bisher noch kein Petroleum gefunden, welches bei dieser Gelegenheit nicht Schwefelwasserstoff — oft in erheblicher Menge — entwickelt hätte.

Grosse Schwierigkeiten hat es mir gemacht, festzustellen, ob das mittels Aluminiumchlorid gereinigte Ohiopetroleum als schwefelfrei bezeichnet werden darf. Die von mir in dieser Zeitschrift (1895, 285) beschriebene Methode der Bestimmung des Schwefels im Petroleum hat mir schliesslich gestattet festzustellen, dass der Schwefelgehalt des von mir erhaltenen Products weniger als 0,02 Proc. betrug³⁾.

Bereits Friedel und Crafts haben Petroleum mit Aluminiumchlorid behandelt. Das englische Patent von Abel (4769 vom 15. Dec. 1877; vergl. Chem. Ind. 1878, 411) berichtet, dass man Aluminiumchlorid oder andere Metallchloride in Mengen von 5 bis 20 Proc. in Reaction bringen soll, und dass bei Wärmegraden von 100 bis 600° Petroleum umgewandelt wird in Gas, leichte Öle und schwere paraffinhaltige Öle; schwefelhaltiges Erdöl wird nach den Angaben der Patentschrift unter den genannten Bedingungen von seinem Schwefelgehalt befreit. Es findet also unter den gewählten Versuchsbedingungen eine tiefgreifende Zersetzung des Petroleums statt, welche naturgemäss unter den von mir gewählten Bedingungen nicht eintreten kann. In der That ist es unmöglich, nach meinem Verfahren permanente Gase oder paraffinhaltige schwere Öle zu erzeugen.

³⁾ Die von mir angegebene Methode ist in wenig modifizierter Form kürzlich auch von Kissling (Chemzg. 1896, 199) angewandt worden. Ich bemerke, dass ich die von ihm benutzte Versuchsanordnung anfangs in ähnlicher Form ebenfalls angewandt habe; doch bin ich später zu der von mir veröffentlichten Form des Apparats übergegangen, welche den Vortheil bot, dass der Druck sich leichter reguliren liess. Engler (Chemzg. 1896, 197) benutzt zur Schwefelbestimmung im Petroleum einen ähnlichen Apparat wie Kissling, verwendet aber eine alkalische Bromlösung als Oxydationsflüssigkeit. Ich gebe mit Kissling dem Permanganat den Vortzug, weil es zuweilen vorkommt, dass bei ungenügender Luftzufuhr eine unvollständige Verbrennung stattfindet. Die dabei entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe entfärben alsbald das Permanganat, so dass man in die Lage kommt, dem Übelstand abhelfen zu können.