

pfohlen, dem Cement Kieselsäure (und zwar verbindungsähnliche Kieselsäure) in Form von Trass zuzusetzen. Auf 100 Th. Portlandcement sollen 125 Th. Trass genommen werden. Bei sehr kalkreichen Cementen ist mehr Trass nötig. Durch diesen Zusatz wird der freie Kalk gesättigt und ist der daraus hergestellte Mörtel gegen die Einflüsse des Meerwassers gesichert.

Im Süsswasser liegt nach Ansicht von Michaelis die Sache günstiger, hier kann nur der freie Kalk entweder in Lösung übergeführt oder in Carbonat verwandelt werden. Je mehr Kalk vom Wasser ausgelaugt wird, desto schwerer löslich ist der zurückbleibende, an Kieselsäure oder an Thonerde gebundene Kalk. Dabei kann wohl der Mörtel poröser werden, aber bis zu einer vollständigen Lösung kommt es, nach Annahme von Michaelis, niemals. Er empfiehlt auch bei Süsswasserbauten die Zugabe von solchen Materialien zum Cement, welche reich an verbindungsähnlicher Kieselsäure sind. Die durch experimentelle Beweise unterstützten Darlegungen von Michaelis sind im höchsten Grade beachtenswerth. Beim Süsswasser ist jedenfalls dessen Gehalt an Kohlensäure für die längere oder kürzere Haltbarkeit des Cementverputzes von grösster Wichtigkeit. Würde ein an Kohlensäure armes Wasser gleiche Zerstörungen herbeiführen können, wie ich sie zu beobachten Gelegenheit hatte, so wäre auf solche jedenfalls schon häufig hingewiesen worden.

Meine Beobachtungen unterstützen somit die Annahmen von Michaelis, beweisen jedoch andererseits, dass auch im Süsswasser eine vollständige Vernichtung des Cementes unter Umständen eintreten kann.

Bonn, April 1896.

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

Von

Fr. Heusler.

(Mittheilung a.d. chem. Institut der Universität Bonn.)
(Schluss von S. 292 J)

III. Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Steinkohlentheerdestillate.

Die zur Zeit übliche Reinigung des Rohbenzols mittels concentrirter Schwefelsäure hat den Nachtheil, dass das gereinigte Benzol noch thiophenhaltig ist. Die quantitative Entfernung dieser Schwefelverbindung gelingt nur durch erneute Behandlung des vor-

gereinigten Benzols mit concentrirter bez. rauchender Schwefelsäure. Die günstigen Resultate, welche ich bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Braunkohlenöle erhalten hatte, legten die Vermuthung nahe, dass man durch Behandlung von Rohbenzol mit Aluminiumchlorid in einer Operation thiophenfreies Benzol würde darstellen können. Meine Versuche haben indess diese Erwartung nicht bestätigt.

Wenn man Rohbenzol — das von mir benutzte Präparat, welches mir von der Theerproductenfabrik zu Erkner überlassen wurde, war aus oberschlesischen Kokereigasen ausgewaschen — mit Aluminiumchlorid in Mengen von 1 bis 5 Proc. etwa 1 Stunde lang (oder auch länger) kocht, und nach dem Erkalten das gereinigte Öl von dem aluminiumhaltigen Harz abgießt und mit Wasserdampf destillirt, so erhält man bei fractionirter Destillation des erhaltenen Dampfdestillats ein Benzol, welches zwar keine Spur einer ungesättigten Substanz, wohl aber stets noch Thiophen enthält. Im Rückstand der Dampfdestillation hinterbleibt ein braunes, hochsiedendes Öl in verhältnismässig geringer Menge. Das aluminiumhaltige Harz gibt mit Wasser Schwefelwasserstoff, welches Gas übrigens auch beim Kochen des Rohbenzols mit Aluminiumchlorid auftritt.

Auch wenn man mit Schwefelsäure gereinigtes thiophenhaltiges Benzol mit Aluminiumchlorid kocht, wird eine quantitative Entfernung des Thiophens — offenbar infolge der niedrigen Reactionstemperatur — nach meinen Erfahrungen nicht erzielt. Das erhaltene, sorgfältig fractionirte Benzol gibt mit einem Körnchen Isatin und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure die Indopheninreaction.

Während ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, wurde von der Société anonyme des matières colorantes de St. Denis zu Paris ein Patent angemeldet (D.R.P. No. 79 505), demzufolge das Thiophen aus dem thiophenhaltigen Benzol des Handels³⁾ durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid entfernt werden kann. Ich habe infolge dieser Angabe meine Versuche sehr vielfach variirt, indess in keinem Fall eine vollständige Entfernung des Thiophens erzielen können.

Während somit das Aluminiumchlorid eine glatte Reinigung und Entschwefelung des Rohbenzols nicht gestattet, wird eine solche sehr leicht erzielt bei dem Rohxylol und dem Rohcumol.

³⁾ Die Patentbeschreibung bezieht sich anscheinend auf dieses Product, während der Patentanspruch von Rohbenzol spricht.

Wenn man auf Rohxylol etwa 0,6 Proc. Aluminiumchlorid einwirken lässt, so entweicht Salzsäure und Schwefelwasserstoff. Das in üblicher Weise verarbeitete Reactionsproduct liefert in einer Ausbeute von 89 Proc. gereinigtes Xylol, von 130 bis 140° siedend; das Xylol gibt eine gute Schwefelsäurereaction und ist, wie das Ausbleiben der Laubenthaler'schen Reaction zeigt, frei von Thiophenen. Das bei der Destillation des Xylols mit Wasserdampf hinterbleibende Öl geht im Vacuum zum Theil bei etwa 180 bis 200° unter 21 mm Druck über, doch bleibt dabei ein beträchtlicher in der Kälte fast fester harziger Rückstand. Der letztere verdankt seine Entstehung, wie sein hoher Schwefelgehalt zeigt, zum Theil dem Thioxen, doch dürfte auch Metastyrol darin enthalten sein. Das bei 180 bis 200° siedende Öl ist anscheinend nicht identisch mit dem Phenylxylyläthan, welches nach Krämer und Spilker bei der Schwefelsäurewäsche des Rohxyols durch Condensation von Styrol und Xylol entsteht. Wenigstens enthält dasselbe mehr Wasserstoff, als sich für diese Verbindung berechnet, und das für das Phenylxylyläthan charakteristische Trinitroderivat⁴⁾ konnte ich aus diesem Öl nicht erhalten; vielleicht liegt indess doch ein Gemenge von Phenylxylyläthan mit einer wasserstoffreicherem Verbindung vor, doch konnte ich diese Frage mit der geringen Menge des mir zur Verfügung stehenden Materials nicht entscheiden.

Werthvoller wie die Reinigung des Xylols, welche auch mit Hilfe von concentrirter Schwefelsäure leicht bewirkt werden kann, ist die Möglichkeit, die von etwa 150 bis 190° siedenden indifferenten Steinkohlentheeröle, welche ich der Kürze wegen als Rohcumol bezeichne, durch Aluminiumchlorid zu reinigen. Bekanntlich werden

⁴⁾ Diese von mir schon vor einigen Jahren dargestellte, aber bisher noch nicht beschriebene Verbindung wird dargestellt, indem man 20 cc des Kohlenwasserstoffs in 75 cc mit Eis gekühlte rauhende Salpetersäure einröhrt und die unter Kühlung mit 40 cc conc. Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit über Nacht sich selbst überlässt. Man giesst alsdann auf viel Eis, colirt das ausgeschiedene Nitroproduct, wäscht dasselbe sorgfältig mit Wasser und kalter Sodalösung und trocknet auf Thon. Darauf digerirt man zweckmässig mit Äther, welcher schmierige Substanzen aufnimmt und das Trinitrophenylxylyläthan als sandiges Pulver zurücklässt. Die aus Eisessig umkristallisierte Verbindung, welche in einer Ausbeute von etwa 40 Proc. der Theorie erhalten wird, schmilzt bei 160°. Die Analyse ergab:

gefunden	berechnet für C ₁₆ H ₁₅ (NO ₂) ₃	
C 55,36	55,69	55,65
H 5,02	4,84	4,35
N 12,19	—	12,17

das Cumaron und das Inden, welche neben Homologen des Thiophens die gesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffe im Rohcumol begleiten, durch concentrirte Schwefelsäure in polymere Harze verwandelt; diese Harze sind zwar zum Theil in den Kohlenwasserstoffen und der Schwefelsäure löslich, doch scheidet sich ein Theil als weiche halbfeste Masse aus, sodass es kaum möglich ist, in einer Operation mittels Schwefelsäure die Gesammtmenge von Inden und Cumaron zu entfernen. Dies gelingt aber leicht mit Hilfe des Aluminiumchlorids; die sehr heftige Reaction verläuft, wie ich beobachtet habe, so, dass bereits 2,5 Proc. Aluminiumchlorid die quantitative Entfernung von Inden und Cumaron (nicht aber diejenige der Homologen des Thiophens) bewirken. Wendet man etwa 3 Proc. Aluminiumchlorid an, so gelingt in einer Operation ebenfalls die Beseitigung der Homologen des Thiophens. Das Inden und Cumaron werden durch das Aluminiumchlorid in Harze verwandelt, welche in den Kohlenwasserstoffen gelöst bleiben.

Die mitgetheilten Versuche beweisen, dass ganz allgemein die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Gemenge gesättigter, ungesättigter und geschwefelter Kohlenwasserstoffe sich in der Art regeln lässt, dass eine Entfernung der ungesättigten und der Schwefelverbindungen ermöglicht wird. Abgesehen von der praktischen Bedeutung, welche die Reinigung der gesättigten Kohlenwasserstoffe in manchen Fällen haben wird, ist es von allgemeiner Bedeutung, eine Reaction zu kennen, welche in bequemer Weise und anscheinend bei Producten von sehr verschiedenartiger Zusammensetzung den Gehalt eines Gemenges von Kohlenwasserstoffen an gesättigten Substanzen zu bestimmen gestattet. Man wird beispielsweise in der Lage sein, den Gehalt von rohen Erdölestillaten oder auch von schlecht gereinigtem bez. mit Braunkohlen- oder Schiefertheerölen verschnittenem Petroleum an ungesättigten Substanzen festzustellen. Ich hoffe auf diesen Punkt sowie auch einige andere Nutzanwendungen meiner Methode noch zurückkommen zu können und will heute nur noch über eine andere Consequenz der vorstehenden Arbeit berichten.

Über die Theorie der Erdölbildung.

Die vielfachen Discussionen, welche über die Theorie der Erdölbildung im Lauf der

letzten Jahrzehnte geführt worden sind, haben bekanntlich die Mehrzahl der Geologen und Chemiker zu der Ansicht geführt, dass das Erdöl aus Fetten entstanden, also wesentlich animalischen Ursprungs ist. Das grösste Verdienst um diese Frage hat sich C. Engler⁵⁾ dadurch erworben, dass er ihre Lösung auf experimenteller Grundlage unternahm. Er unterwarf Fischthran und andere Fette der Destillation unter einem Druck von mehreren Atmosphären und erhielt ein Destillat, welches aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen bestand. Da das Druckdestillat des Thrans im Wesentlichen die gleichen Kohlenwasserstofftypen enthielt, wie die Erdöle, so konnte Engler durch seine Experimente die Hypothese stützen, dass das Erdöl einer unter hohem Druck und bei relativ niedriger Temperatur verlaufenen Destillation von Fett seine Entstehung verdankt.

Die Angaben, welche Engler über die chemische Zusammensetzung seiner Druckdestillate macht, scheinen mir dafür zu sprechen, dass zwar deren qualitative Zusammensetzung, nicht aber das quantitative Mischungsverhältniss der einzelnen Kohlenwasserstoffklassen mit derjenigen der natürlichen Erdöle identisch ist. Engler macht darauf aufmerksam, dass seine Druckdestillate mit den Destillationsproducten der bituminösen Schiefer verwandt sind⁶⁾ und gibt in einer neueren Abhandlung⁷⁾ an, dass in den niedrig siedenden Anteilen seiner Druckdestillate etwa $\frac{1}{3}$ der Kohlenwasserstoffe den ungesättigten Fettkörpern angehören. Das ist ein Gehalt an ungesättigten Substanzen, wie er in ungefähr gleicher Höhe in dem Vorlauf der indifferenten Anteile des Braunkohlentheers und Schiefertheers vorliegt, wie er aber in den entsprechend siedenden Anteilen des Erdöls niemals sich finden dürfte.

Wenn man die Richtigkeit dieser letzten Behauptung zugibt und somit zu der Ansicht gelangt, dass das Druckdestillat Engler's noch nicht als „synthetisches Erdöl“ bezeichnet werden sollte, so hat man trotzdem keine Veranlassung, daran zu zweifeln, dass der Bildungsvorgang des Erdöls in der Natur in ähnlicher Weise verlief wie die Druckdestillationen Engler's. Man hat nur anzunehmen, dass das so entstehende „primäre“ Product durch secundäre, im Lauf der geologischen Entwicklung verlaufende Vorgänge seine heutige Zusammensetzung erlangt hat. Derartige Annahmen sind in der That schon

von Le Bel⁸⁾ und Engler⁹⁾ als möglich hingestellt worden, und für ihre Berechtigung konnte man auch die von Krämer und Spilker¹⁰⁾ vermittelte Schwefelsäure erzielten Anlagerungsproducte des Styrols und des Allylalkohols an die aromatischen Kohlenwasserstoffe anführen, von denen die letzteren den Charakter wahrer Schmieröle hatten.

Derartige Anschauungen wurden nun lebhaft wachgerufen, als es mir gelang, aus den Braunkohlen- und Schiefertheeren durch das Aluminiumchlorid in reichlicher Ausbeute Schmieröle zu erhalten, welche ebenso wie die im Erdöl vorkommenden Schmieröle frei von Sauerstoff waren. Besass in der That das Engler'sche Druckdestillat von Fischthran eine ähnliche Zusammensetzung wie der Schiefertheer, so mussten auch aus ihm durch Aluminiumchlorid Schmieröle in reicher Menge erhalten werden.

Hr. Engler hat die Liebenswürdigkeit gehabt, mir eine kleine Menge dieses wertvollen Materials, von 100 bis 120° siedend, zur Verfügung zu stellen; ich verfehle nicht, ihm dafür auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank auszusprechen.

110 cc dieses Materials wurden mit Aluminiumchlorid, das nach und nach in Reaction gebracht wurde, erwärmt. Es entwich reichlich Salzsäure und eine sehr kleine Menge Schwefelwasserstoff. Als nach dem Erkalten das von dem aluminiumhaltigen Harz abgegossene Öl mit Wasserdampf destillirt wurde, gingen die von dem Aluminiumchlorid nicht angegriffenen gesättigten Kohlenwasserstoffe — 67 cc — über. Dieses Resultat steht in ziemlich guter Übereinstimmung mit der Angabe Engler's, dass der Vorlauf seines Druckdestillats 33 Proc. ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält. Im Rückstand blieb ein viscoses Öl, welches durch Erhitzen mit wenig Kalk entwässert und von einem geringen Chlorgehalt befreit wurde. Bei der Rectification desselben im Vacuum ging die Hauptmenge unter 15 mm Druck bei 190 bis 280° als ein sehr dickflüssiges Öl über. Ein kleinerer Theil, welcher eine ausserordentlich hohe Viscosität besitzt, sott bis etwa 330°.

Die Elementaranalyse zeigte, dass das von 190 bis 280° bei 15 mm siedende Schmieröl aus dem Druckdestillat Engler's nahezu die gleiche Zusammensetzung (I) hatte, wie das früher aus Fraction 100 bis 110 des Braunkohlentheers dargestellte Schmieröl (II).

⁵⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 1816; 22, 592; 26, 1436.

⁶⁾ Dieckhoff, Dingl. 287, 41.

⁷⁾ Chem. Ind. 1895, No. 1 und 2.

⁸⁾ Compt. rend. 73, 499.

⁹⁾ Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbfl. 1887. Ber. 28, 2505.

¹⁰⁾ Ber. 23, 3169, 3269; 24, 2785.

0,1155 g Substanz, von Herrn Nefgen verbrannt, ergaben 0,1349 g H_2O und 0,3695 g CO_2

I.	II.
12,97 H	12,38 Proc. H
87,25 C	87,50 - C

Es ist von Interesse, zu erwähnen, dass nach den kürzlich veröffentlichten Analysen von Engler und Jezioranski¹¹⁾ die über 200° siedenden Anteile verschiedener Erdölarten eine ähnliche Zusammensetzung, nämlich

12,65	12,80	12,76	13,20 Proc. H
87,35	87,20	86,97	86,80 - C

haben.

Ferner ist es lehrreich, die in dieser Arbeit aufgeführten Zahlen zusammenzustellen, welche den Gehalt des Vorlaufs verschiedener Theer- und Erdöldestillate an gesättigten Kohlenwasserstoffen angeben. Dieser Gehalt ist

für Braunkohlentheer	61,5 Proc.
- Schiefertheer	62
- das Druckdestillat von Thran	61
- elsässisches Erdöl	95
- Ohioerdöl	97

Es ergibt sich also, dass in der That das Druckdestillat Engler's in seiner Zusammensetzung dem Schiefertheer nahe steht und dass es wie dieser durch Aluminiumchlorid in Producte verwandelt werden kann, welche als wesentliche Bestandtheile der Erdöle bekannt sind. Man kann sich daher vorstellen, dass auch die natürliche Bildung des Erdöls aus Fett in zwei Stadien verlief, deren erstes von Engler künstlich nachgeahmt wurde, und deren zweites in analoger Weise verlief wie die oben beschriebene Einwirkung von Aluminiumchlorid. Man kann annehmen, dass diese secundäre Umwandlung in der Natur sehr langsam verlief und in der Regel nicht zu einer völligen Entfernung der Äthylene führte.

Welche Reagentien eine solche secundäre Veränderung des Erdöls bewirkt haben können, lasse ich dahingestellt. Da ich voraussehe, dass man — in Anlehnung an die von Ochsenius geäusserten Anschauungen — den Mutterlaugensalzen eine derartige Rolle zuschreiben wird, so bemerke ich, dass ich den gleichen Erfolg wie mit Aluminiumchlorid mittels anderer Metallchloride (wasserfreies Chlormagnesium, Chlorzink, Eisenchlorid) bisher nicht erzielen konnte.

Noch in einer anderen Hinsicht wird die Frage nach der Entstehung des Erdöls durch meine Untersuchungen berührt. Man kann sich bisher die Entstehung derjenigen Erdölarten, welche Naphtene enthalten, nicht

erklären. Ich habe in Gemeinschaft mit Herrn Gärtner gezeigt, dass die Destillationsproducte der Braunkohlen Naphtene enthalten, und die gleiche Thatsache hat kürzlich Herr Nefgen für den schottischen Schiefertheer festgestellt. Es gibt somit bituminöse Substanzen, welche bei der trockenen Destillation Naphtene liefern und damit fällt die erwähnte Schwierigkeit weg.

Elektrochemie.

Herstellung von Eisenlegirungen auf elektrolytischem Wege. Der Ofen von J. Heibling (D.R.P. No. 86 503) besteht aus einem Schacht, dessen Inneres aus Kohlenziegeln *A* (Fig. 114) und dessen Äusseres aus

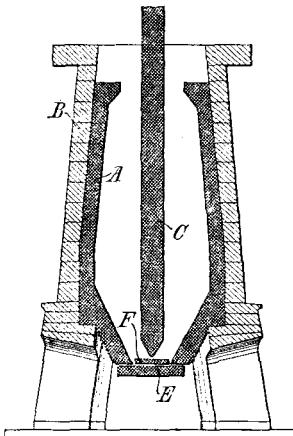


Fig. 114.

feuerfesten Ziegeln *B* hergestellt ist. Die Schachtsohle ist beweglich, und zwar ist der eine Theil *F* aus Gusseisen und der andere, ebenfalls bewegliche, auf welchem *F* aufruht, aus Kohlenziegeln *E* gebildet. Die Kohlenziegel werden in der Weise hergestellt, dass man in geschlossenen gusseisernen Formen ein entsprechendes Gemenge von pulverisiertem Koks oder Graphit und Theer zusammenbacken lässt. Dieser Ofen dient als — Elektrode; als + Elektrode verwendet man einen Kohlenstab *C* von einem Durchmesser entsprechend der Tiefe des Ofens und der zur Verwendung gelangenden Stromstärke.

In den Ofen wird ein Gemenge von gepulvertem Erz (Oxyd) und Kohlenstoff eingebracht. Als Flussmittel wird demselben gepulverter Ätzkalk in einem solchen Verhältniss beigemischt, dass mindestens 3 Mol. Kohlenstoff auf 1 Mol. Kalk kommen. Wenn die örtlichen Verhältnisse es gestatten, so wird diesem Gemenge auch die für die Le-

¹¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 2501.