

nirtes“ Thorium. Es bildet kleine oder grössere weisse Stückchen, welche durch Eintrocknen einer wässrigen Nitratlösung erhalten werden. Dieselben haben 48 bis 50 Proc. Oxyd, sind demnach nicht vollkommen wasserfreies Thornitrat, welches ja, der Formel $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ entsprechend, 55 Proc. Oxyd hat. Das Thornitrat zersetzt sich bei dem Eindampfen. Dies ist der Grund, weshalb man das Einengen nur bis zu dem Punkte treibt, wo ein Nitrat mit dem angegebenen Oxydgehalt resultirt, das sich noch klar und leicht in Wasser löst.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse drängt sich die Frage auf: „Warum ist nicht krystallisiertes Thornitrat in den Handel gebracht, welches, wie jedes krystallisierte Salz, doch eine gewisse Garantie bietet für Reinheit und gleichmässigen Oxydgehalt? Man hielt das Thoriumnitrat nicht für krystallisationsfähig, mindestens für einen äusserst schwer krystallisirenden Körper, wie das die folgenden Litteraturangaben beweisen. Die älteren Forscher, Berzelius und auch Chydenius, i. J. 1861 schreiben: Thornitrat krystallisirt nicht. Bahr sagt in seiner ersten Arbeit über das Wasiumoxyd, welches er bald darauf als Thorerde erkannte: Thorerdehydrat aus Orangit in Salpetersäure gelöst und abgedunstet hinterlässt eine unregelmässig krystallisierte Masse von salpetersaurem Salz, welches bei stärkerem Erhitzen schmilzt und sich theilweise zersetzt (Pogg. Ann. 119). Cleve — wohl i. J. 1871 — stellte durch Abdunsten neben Vitriolöl grosse, gut ausgebildete Krystalle her, welche platte, sechsseitige Tafeln bildeten. Sie enthielten 12 Mol. Wasser, entsprechend den Zahlen

	Berechnet	Gefunden
Th O_2	38,12	38,15
$2 \text{N}_2 \text{O}_5$	30,94	30,87
$12 \text{H}_2\text{O}$	30,94	

verloren aber, neben Schwefelsäure getrocknet, rasch 18 Proc., d. h. etwa 8 Moleküle Wasser. In den über Thorium veröffentlichten neueren Arbeiten sagt Drossbach gelegentlich, dass Thornitratlösungen krystallisiren.

Sehr ermuthigend für die Herstellung von krystallisiertem Nitrat sind diese Notizen gerade nicht, und doch ist es ziemlich leicht, das Gewünschte zu erhalten! Dampf man nämlich eine wässrige Nitratlösung ein und lässt sie in der Wärme krystallisiren, so gelingt es, grosse, gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, welche sich wesentlich von den Cleve'schen unterscheiden. Auf der vorjährigen Gewerbeausstellung befand sich ein grosses Glas so gewonnener Krystalle in dem Schranke der Herren Kunheim & Co.

Von den gleichen Krystallen wurde ein Muster in der Januarsitzung dem Berliner Bezirksverein vorgezeigt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Th O_2	45,00	45,5
$2 \text{N}_2 \text{O}_5$	36,70	36,9
$6 \text{H}_2\text{O}$		

demnach sechsfach gewässertes Salz, das übrigens neben Schwefelsäure kein Krystallwasser verliert und gut getrocknet, nur wenig hygroskopisch ist. Herr Dr. W. Müller stellte fest, dass die Krystalle dem quadratischen System angehören und ziemlich spitze Pyramiden bilden, welche an den Polecken abgestumpft sind:

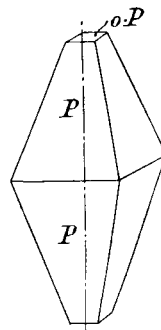


Fig. 32.

Flächen oP P .
 $P : P = 142^\circ$.

Die Paraffinbestimmung in hochsiedenden Destillaten des Braunkohlentheers und des Rohpetroleums.

Von

D. Holde.

Nach Mittheilungen von Krey¹⁾ war die Paraffinbestimmungsmethode der Sächsischen Theerölindustrie bis vor wenigen Jahren im Wesentlichen dem Grossbetriebe entnommen. Eine grössere Portion Theer (wenigstens 200 g) wurde durch Destillation in ein paraffinfreies leicht siedendes Öl und in ein paraffinhaltiges Destillat, die sogen. Paraffinmasse, geschieden. Aus letzterer wurde durch 24stündiges Abkühlen bei gewöhnlicher Temperatur und mehrstündiges Kühlen bei 0° alles Paraffin abgeschieden, zwischen Filtrirpapier gehörig abgepresst und gewogen. Es wurden auf diese Weise zwischen 12 und 28 Proc. Paraffin im Rohtheer gefunden.

Die Umständlichkeit dieses Verfahrens veranlasste vor etwa 4 Jahren Höland, eine leichter und schneller auszuführende Methode auszuarbeiten²⁾. Das Höland'sche Verfahren gestattet die Benutzung geringer Ölmengen und beruht auf der leichten Löslichkeit der Theeröle in absol. 99,8proc. Alkohol und der nahezu vollständigen Unlöslichkeit

¹⁾ Chemzg. 1893, 1413.

²⁾ Chemzg. 1893, 1413, 1470, 1483.

des Paraffins in diesem Lösungsmittel bei 0°. Das aus den Lösungen der Öle bei 0° zum Auskrystallisiren gebrachte Paraffin wird auf einen Doppeltrichter bei 0° abfiltrirt und nach dem gehörigen Auswaschen sowie späterer Trocknung bei 100° gewogen. Die Genauigkeit der Methode wurde an verschiedenen künstlich bereiteten Mischungen ausprobiert und auch die Übereinstimmung der Resultate mit denjenigen der früher üblichen Methode dargethan.

Auch für die Petroleumindustrie hat eine genaue Paraffinbestimmung in den Destillaten Interesse, einmal wegen der Verarbeitung der Öle auf Paraffin, welches aus vielen Erdölen, z. B. amerikanischen, galizischen, in grösserem Maassstabe gewonnen wird, das andere Mal wegen der Benutzung der Destillate als Schmieröl. Bei denjenigen Schmierölen, welche wie Eisenbahnöle, Eismaschinenöle u. dgl. bei sehr tiefen Temperaturen benutzt werden, verlangt man eine thunlichst flüssige Beschaffenheit bei starker Abkühlung, d. h. möglichst Abwesenheit von Paraffin, welches leichtes Erstarren der Öle veranlasst.

Mit der Untersuchung des Paraffingehaltes von Petroleumproducten beschäftigt, habe ich nun eine Anregung Höland's, die Brauchbarkeit seiner Methode auch bei Petroleumdestillaten zu studiren, aufgenommen, bin aber zu keinem brauchbaren Resultat gelangt. Die Schmierölestillate aus Rohpetroleum lösen sich nämlich, wie schon die Versuche Aisinman's ergeben haben, nicht wie Theeröle in beliebigen Verhältnissen, sondern wegen ihrer abweichenden chemischen Zusammensetzung nur sehr schwer in absol. Alkohol auf. Beispielsweise brauchen von verschiedenen russischen Ölen 10 bis 20 g, welche zu einigermaassen genauen Bestimmungen verwendet werden müssen, 1 bis 1,5 l Alkohol zur Auflösung, abgesehen von den zu Auswaschungen und Neufällungen benutzten Mengen. Die grossen Portionen Alkohol lösen ausser den Öltheilen nicht unerhebliche Mengen Paraffin bei 0° auf, z. B. löst 1 l absol. Alkohol 0,3 g Paraffin. Endlich ist das aus den alkoholischen Lösungen der Schmierölestillate abgeschiedene Paraffin nur sehr schwer von Öltheilchen zu befreien und daher meist von schmieriger Beschaffenheit.

Ebensowenig wie das Verfahren Höland's sind zwei andere von Pawlewski und Filemonowicz³⁾ einerseits und Zaloziecki⁴⁾ andererseits vorgeschlagene Verfahren zur Paraffinbestimmung in Erdölestillaten all-

gemeinerer Anwendung fähig. Bei der ersteren Methode sollen die Öle in Eisessig gelöst werden und das in diesem Lösungsmittel nahezu unlösliche Paraffin bei Zimmerwärme ausfallen. Bei dem zweiten Verfahren sollen die Destillate in einem Gemisch von Amylalkohol und Äthylalkohol gelöst und durch Abkühlung der Lösung auf 0 bis 4° das Paraffin gefällt werden. Auch bei diesen beiden Methoden sind weit mehr Lösungsmittel bei vielen hochsiedenden Destillaten nöthig, als die Autoren anfänglich annahmen. Hierdurch werden die Verfahren kostspielig, umständlich und, wegen der theilweisen Löslichkeit des Paraffins in so grossen Mengen Lösungsmittel, ungenau.

Die besten Resultate habe ich bei Ausarbeitung eines von Grotowsky gemachten, später von Engler-Böhm⁵⁾ experimentell gestreiften Vorschlages erhalten. Das Paraffin wird hier in ätherischer Lösung der Öle durch Alkohol in der Kälte gefällt; jedoch sollen nach Höland auch mehrere Grade unter 0 merkliche Mengen Paraffin in Lösung bleiben, und das von Engler-Böhm zur Reinigung des gefällten Paraffins empfohlene wiederholte Umkrystallisiren sowie das mehrfach erneute Verarbeiten der Mutterlaugen soll, wie sich denken lässt, sehr zeitraubend sein.

Ich habe diese Übelstände des Verfahrens dadurch vermieden, dass ich mit den denkbar geringsten Mengen Lösungs- und Fällungsflüssigkeit bei sehr tiefer Temperatur (—18 bis —21°) möglichst schnell arbeitete. Das bei dieser Temperatur gefällte Paraffin wurde bei —18 bis —20° im Doppeltrichter mit möglichst wenig des Alkohol-Äthergemisches gewaschen.

Die Untersuchung einer Anzahl typischer Schmierölestillate verschiedener Fraktionsgrade ergab, dass die erhaltenen Zahlen bei Wiederholungsversuchen mit gleichen Ölen bis auf wenige Zehntel Proc. gut übereinstimmten, und Versuche mit künstlich bereiteten Öl-Paraffinmischungen zeigten, dass die gefundenen Paraffinmengen auch bis auf die erwähnten geringen Abweichungen dem wirklichen Paraffingehalt entsprachen.

Die Dauer einer quantitativen Bestimmung beträgt nur 1 bis 2 Stunden. Ich hoffe, dass sich das Verfahren in der vorgeschlagenen Weise für die verschiedenen Destillate des Rohpetroleums und Braunkohlentheeröls verwenden lassen. Näheres über die Ausführung der Versuche u. s. w. findet sich in den Mittheilungen aus den Kgl. Techn. Versuchsanstalten 1896 Heft 4 S. 211.

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 1888, 2973.

⁴⁾ Dingl. 1888, 267 S. 274.

⁵⁾ Dingl. 1886, 262 S. 473.