

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1897. Heft 18.

Beiträge zur Kenntniss des chemischen Verhaltens der Erdöle.

Von

R. Zaloziecki.

I. Mittheilung.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Erdöle.

Die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Rohöle hat bereits Pawlewski¹⁾ vor Jahren zum Gegenstande von Untersuchungen gemacht, jedoch ohne daraus irgendwelche allgemeine Schlüsse theoretischer wie praktischer Natur abgeleitet zu haben. Dieser Gegenstand wurde auch nicht weiter untersucht, obwohl ab und zu gewisse Erdölsorten zum Zweck der Schmiermittelfabrikation vor der Destillation der Einwirkung der conc. Schwefelsäure ausgesetzt wurden. Es sind dies schwere, stark verunreinigte Erdöle, welche auf diese Weise von sogenannten harzigen und asphaltigen Bestandtheilen befreit wurden, um nachträglich durch Destillation auf reinere und bessere Schmierproducte verarbeitet zu werden. Grössere Bedeutung hat jedoch dieses Vorgehen nicht gehabt, weil es der Concurrenz der Schmiermittelfabrikation aus reinerem Rohmaterial nicht gewachsen war und einen bedeutenden Procentgehalt an keiner Verwendung fähigen Abfallproducten (Säureharzen) ergeben hat.

Nach den Untersuchungen von Engler und Jezioranski²⁾, welche dargethan haben, dass die höher siedenden Bestandtheile aller Erdöle, wenn nicht ausschliesslich, so doch zumeist aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen, muss man annehmen, dass durch Behandlung der Erdöle durch conc. Schwefelsäure nicht nur die sogenannten verunreinigenden Bestandtheile, wie Erdölharze, Erdölpeche und Erdölaspalte ausgeschieden werden, sondern auch dass ausserdem die Hauptmasse der schweren Antheile, d. i. die Kohlenwasserstoffe, in Mitleidenschaft gezogen werden.

Es verhält sich die Sachlage in der That wie vorausgesetzt; denn meine Untersuchungen haben festgestellt, dass aus Erdölen durch conc. Schwefelsäure nicht nur ansehnliche

Mengen von Bestandtheilen ausgeschieden werden, sondern auch dass ein bedeutender Betrag derselben der Polymerisation unterliegt, dass demnach conc. Schwefelsäure durchgreifende Änderungen in Erdölen hervorruft.

Die Polymerisationserscheinungen der Erdölkohlenwasserstoffe durch conc. Schwefelsäure waren so ausgeprägt, dass die nachfolgend beschriebene einfache Versuchsanordnung dieselben sehr deutlich hervortreten liess, und es bedurfte keiner weiteren Mittel zur Feststellung dieser Erscheinungen, als eine fractionirte Destillationsanalyse des Erdöls in rohem Zustande und nach der Behandlung mit conc. Schwefelsäure vorzunehmen.

Die Destillation wurde nach der Engler'schen Methode mit 100 g vorgenommen mit Theilung in 5 Fractionen und zwar Fraction 1 bis 150°, Fr. 2 150 bis 200°, Fr. 3 200 bis 250°, Fr. 4 250 bis 300° und Fr. 5 Rückstand über 300°. — Die Behandlung mit Schwefelsäure erfolgte mit gleichen Volummengen Säure und Erdöl durch 5 Minuten langes kräftiges Schütteln in calibrirten Glasröhren bei Zimmertemperatur und längeres Stehenlassen zwecks vollständiger Abscheidung des Säuretheers.

Zur Untersuchung gelangten mehrere Rohöle galizischer und russischer Provenienz, welche nachstehende Resultate ergeben haben:

1. Rohöl aus Sloboda Rungurska, Galizien, spec. G. 0,872 bei 15°:

Frk. 1 (bis 150°)	8,6 Proc.	} Bis 300° = 39,76 Proc.
- 2 (150 bis 200)	9,76	
- 3 (200 - 250)	8,38	
- 4 (250 - 300)	13,02	
- 5 Rückstand	60,40	

Bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure wurden 26,1 Volumprocent absorbirt, und die Destillation des gereinigten Rohöles vom spec. G. 0,8416 ergab:

Frk. 1	8,0 Proc.	} Bis 300° = 41,33 Proc.
- 2	7,67	
- 3	12,33	
- 4	13,33	
- 5	58,67	

2. Rohöl aus Krosno, Galizien, spec. G. 0,877 bei 15°:

Frk. 1	14,5 Proc.	} Bis 300° = 47,6 Proc.
- 2	12,1	
- 3	9,0	
- 4	12,0	
- 5	52,4	

¹⁾ Czasopismo techniczne Lemberg 1889.

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 1895, 2501.

Bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure wurden 24,2 Volumprocent absorbirt. Das spec. G. des gereinigten Rohöles ergab 0,8484 und die Destillation:

Frk. 1	17,28 Proc.	} Bis 300° = 53,13 Proc.
- 2	12,30	
- 3	9,79	
- 4	13,76	
- 5	46,87	

3. Rohöl aus Schodnica, Galizien, spec. G. 0,846 bei 15°:

Frk. 1	17,5 Proc.	} Bis 300° = 57,1 Proc.
- 2	14,6	
- 3	11,0	
- 4	14,0	
- 5	42,9	

Bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure wurden 11,80 Proc. absorbirt. Das spec. G. des gereinigten Rohöles betrug 0,8274 und die Destillation ergab:

Frk. 1	19,87 Proc.	} Bis 300° = 53,68 Proc.
- 2	10,39	
- 3	10,52	
- 4	12,90	
- 5	46,32	

4. Rohöl aus Balachani, Kaukasus, spec. G. 0,8884 bei 15°:

Frk. 1	2,4 Proc.	} Bis 300° = 35,0 Proc.
- 2	6,2	
- 3	9,5	
- 4	16,9	
- 5	65,0	

Bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure wurden 26,2 Volumprocent absorbirt. Das spec. G. des gereinigten Rohöles betrug 0,8752 und die Destillation ergab:

Frk. 1	6,09 Proc.	} Bis 300° = 37,37 Proc.
- 2	5,93	
- 3	10,10	
- 4	15,25	
- 5	62,63	

5. Rohöl aus Bibi Ejbet, Kaukasus, spec. G. 0,8735 bei 15°:

Frk. 1	11,0 Proc.	} Bis 300° = 54,1 Proc.
- 2	14,1	
- 3	14,7	
- 4	14,3	
- 5	45,9	

Bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure wurden 27,4 Volumprocente absorbirt. Das spec. G. des gereinigten Rohöles betrug 0,8504 und die Destillation ergab:

Frk. 1	14,3 Proc.	} Bis 300° = 61,33 Proc.
- 2	12,66	
- 3	16,61	
- 4	17,76	
- 5	38,67	

6. Rohöl aus Sabuntschi, Kaukasus:

Frk. 1	8,4 Proc.	} Bis 300° = 40,15 Proc.
- 2	10,9	
- 3	10,2	
- 4	10,65	
- 5	59,85	

Bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure wurden 22,6 Volumprocente absorbirt. Das

spec. G. des gereinigten Rohöles betrug 0,8608 bei 15° und die Destillation ergab:

Frk. 1	10,50 Proc.	} Bis 300° = 43,19 Proc.
- 2	8,45	
- 3	12,28	
- 4	11,96	
- 5	56,81	

Es ist zur Einwirkung von Schwefelsäure auf Erdöle zu bemerken, dass dieselbe stets von Contraction begleitet ist. Die Contraction betrug bei Anwendung von 100 cc Rohöl und 100 cc Schwefelsäure 0,3 bis 0,5 cc d. i. 0,3 bis 0,5 Volumprocente.

Die Absorption bezieht sich hauptsächlich auf die schweren über 300° siedenden Bestandtheile, auf die als 5 bezeichnete Fraction der Rohöle, wie das Beispiel des Verhaltens der einzelnen Fractionen des Rohöls aus Sloboda Rungurska (1) gegen conc. Schwefelsäure lehrt.

Absorbirt wurden von 100 cc der

Fraction	cc	Proc. auf Rohöl	Proc.
1. bis 150°	0,8	0,07	0,07
2. 150 bis 200°	1,5	-	0,14
3. 200 - 250°	2,1	-	0,20
4. 250 - 300°	4,0	-	0,50
5. über 300°	42,8	-	25,35
(Rückstand)			

Dieselbe Erscheinung tritt auch in nachfolgender Zusammenstellung hervor, in der neben der Gesamtabsorption der Rohöle in Schwefelsäure die Absorption des über 300° siedenden Rückstandes veranschaulicht und die Differenz der Absorption für die übrigen bis 300° siedenden Fractionen ausgerechnet ist.

Bezeichnung des Rohöles	Gesamtabsorption des Rohöles cc	Absorption des Rückstandes cc	Berechnete Absorption für die Fractionen bis 300° cc
Sloboda Rung.	26,1	25,35	0,75 (berech.) 0,91 (best.)
Krosno	24,2	23,15	1,05
Schodnica	11,80	11,30	0,50
Balachani	26,2	25,45	0,75
Bibi Ejbet	27,4	27,20	0,20
Sabuntschi	22,6	22,10	0,50

Die Absorptionsfähigkeit der Erdölbestandtheile vertheilt sich ganz ungleichmässig, beträgt für die bis 300° siedende Hälfte des Erdöles einen ganz geringen Betrag und ist sehr bedeutend für den Rückstand; auf Rohöl berechnet ist letzterer Betrag 20 bis über 100mal so gross wie ersterer. Wie später gezeigt werden wird, ist die aus der Differenz berechnete Absorptionsfähigkeit der Destillate nicht ganz stricte zu nehmen, weil in der Absorptionsfähigkeit durch Erhitzen bedeutende Veränderungen eintreten und ausserdem die Volumabnahme der mit Schwefelsäure behandelten Rückstände infolge der zähen Beschaffenheit derselben nicht ganz genau ausfällt. Immerhin bleibt die That-

sache bestehen, dass die Absorptionsfähigkeit des Rückstandes der Absorptionsfähigkeit des Erdöls selbst um weniges nur nachsteht und im Ganzen und Grossen derselben gleichgestellt werden kann.

Vergleicht man dagegen die Fractionsresultate des rohen und gereinigten Erdöles, so bemerkt man, dass dieselben sich wenig von einander unterscheiden, beziehentlich nicht in diesem Maasse, als man es nach dem ganz bedeutenden Wegfall der schweren Producte durch Absorption mittels Schwefelsäure erwarten sollte.

Zur leichteren Übersicht gebe ich in nachfolgender Tabelle eine Zusammenstellung der fractionären Zusammensetzung des Rohöles, die ausgerechneten Resultate nach der Elimination der durch Schwefelsäure absorbirten schweren Bestandtheile aus voriger Tabelle und die durch Fractionirung erhaltenen thatsächlichen Resultate des gereinigten Rohöles.

Die in der letzten Spalte als Differenz der schwerer siedenden Bestandtheile bezeichneten Zahlen sind zu gross, als dass sie den bei Destillationen der Rohöle unterlaufenden Fehlergrenzen aufgebürdet werden könnten, vielmehr stellen dieselben annähernd diese Grössen dar, um welche die Destillation der mit Schwefelsäure gereinigten Rohöle hinter der theoretisch unter der Voraussetzung keiner qualitativen Änderung der Bestandtheile des Rohöles nach der Reinigung zurückbleibt. Diese Differenzen geben uns die Mehrausbeute an schweren Producten des gereinigten Rohöles und weisen auf eine Verschiebung der Bestandtheile des Rohöles in diesem Sinne bei dessen Behandlung mit conc. Schwefelsäure. — Diese Erscheinung kann am einfachsten durch Polymerisation der im Rohöl enthaltenen Kohlenwasserstoffe ungesättigten Charakters erklärt werden und geben die Differenzzahlen annähernd das Maass der bewirkten Polymeri-

Bezeichnung des Rohöles	Fraction 1 bis 150°			Fraction 2 150 bis 200°			Fraction 3 200 bis 250°			Fraction 4 250 bis 300°			Fraction 5 Rückstand über 300°		
	Rohes	Gereinigtes	Resultate berechnet	Rohes	Gereinigtes	Resultate berechnet	Rohes	Gereinigtes	Resultate berechnet	Rohes	Gereinigtes	Resultate berechnet	Rohes	Gereinigtes	Resultate berechnet
Sloboda Rungurska	8,6	8,0	11,52	9,76	7,67	13,73	8,38	12,33	11,22	13,02	13,33	17,44	60,40	58,67	46,09
Krosno	14,5	17,28	18,87	12,1	12,30	15,61	9,0	9,79	11,70	12,0	13,76	15,48	52,4	46,87	38,34
Schodnica	17,5	19,87	19,60	14,6	10,39	16,46	11,0	10,52	12,40	14,0	12,90	15,79	42,9	46,32	35,75
Balachani	2,4	6,09	3,22	6,2	5,93	8,32	9,5	10,10	12,74	16,9	15,25	22,67	65,0	62,63	53,05
Bibi Ejbet	11,0	14,3	15,1	14,1	12,66	19,37	14,7	16,61	20,19	14,3	17,76	19,64	45,9	38,67	25,70
Sabuntschi	8,4	10,50	10,78	10,9	8,45	13,99	10,2	12,28	13,09	10,65	11,96	13,67	59,85	56,81	48,77

Noch übersichtlicher gestaltet sich die Sachlage, wenn man mit einander vergleicht die Antheile bis 300° und über 300° der gereinigten Rohöle mit den auf voriger Basis ausgerechneten, d. i. unter der Voraussetzung der Elimination aus Rohöl der, durch Schwefelsäure absorbirbaren ansehnlichen, den oberen Siedegrenzen angehörigen Antheilen.

sation, selbstverständlich nur der bis 300° siedenden Bestandtheile, weil sich die höher siedenden dieser Bestimmungsart entziehen.

Die polymerisirten Kohlenwasserstoffe haben offenbar theilweise ihre Löslichkeit in conc. Schwefelsäure eingebüsst, daher darf die Menge der durch Schwefelsäure absorbirbaren Bestandtheile nicht als das Maass der ungesättigten Verbindungen angesehen

Bezeichnung des Rohöles	Durch Destillation des gereinigten Rohöles bestimmt	Ausgerechnet aus Rohöl nach Elimination des durch Schwefelsäure absorbirbaren schweren Antheiles	Differenz der schwerer siedenden Bestandtheile
	Proc.	Proc.	Proc.
Sloboda Rung. $\left\{ \begin{array}{l} - 300^{\circ} \\ > 300^{\circ} \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 41,33 \\ 58,67 \end{array}$	$\begin{array}{l} 53,91 \\ 46,09 \end{array}$	$\begin{array}{l} \\ + 12,58 \end{array}$
Krosno $\left\{ \begin{array}{l} - 300^{\circ} \\ > 300^{\circ} \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 53,13 \\ 46,87 \end{array}$	$\begin{array}{l} 61,66 \\ 38,34 \end{array}$	$\begin{array}{l} \\ + 8,43 \end{array}$
Schodnica $\left\{ \begin{array}{l} - 300^{\circ} \\ > 300^{\circ} \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 53,68 \\ 46,32 \end{array}$	$\begin{array}{l} 64,25 \\ 35,75 \end{array}$	$\begin{array}{l} \\ + 10,57 \end{array}$
Balachani $\left\{ \begin{array}{l} - 300^{\circ} \\ > 300^{\circ} \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 37,37 \\ 62,63 \end{array}$	$\begin{array}{l} 46,95 \\ 53,05 \end{array}$	$\begin{array}{l} \\ + 9,58 \end{array}$
Bibi Ejbet $\left\{ \begin{array}{l} - 300^{\circ} \\ > 300^{\circ} \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 61,33 \\ 38,67 \end{array}$	$\begin{array}{l} 74,30 \\ 25,70 \end{array}$	$\begin{array}{l} \\ + 12,97 \end{array}$
Sabuntschi $\left\{ \begin{array}{l} - 300^{\circ} \\ > 300^{\circ} \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 43,19 \\ 56,81 \end{array}$	$\begin{array}{l} 51,23 \\ 48,77 \end{array}$	$\begin{array}{l} \\ + 8,04 \end{array}$

werden. Vielmehr ist deren Menge bedeutend grösser, entsprechend der ganz bedeutenden Polymerisationsfähigkeit der Erdölkohlenwasserstoffe. Es bestätigt das die Eingangs erwähnte Behauptung Engler's und Jezioranski's, dass die Hauptmenge der schweren Fractionen der Erdöle Kohlenwasserstoffen ungesättigten Charakters angehört.

In Anschluss daran will ich eine mit den theoretischen Auseinandersetzungen zusammenhängende Frage aufwerfen, ob eine Behandlung des Rohöles mit conc. Schwefelsäure für dessen praktische Verarbeitung Bedeutung besitzt. Aus verschiedenen Gründen will ich mich in der Behandlung dieses Themas kurz fassen.

Der erwartete Vortheil einer grösseren Ausbeute an leichteren Producten, hauptsächlich Petroleumdestillaten, findet nach Behandlung mit conc. Schwefelsäure nicht statt, wenigstens nicht in diesem Maasse, als es den Mehraufwand an Kosten und Arbeit rechtfertigen sollte. Die Mehrausbeute an Benzin und Petroleum beträgt nur einige Procente, im günstigsten Falle (Rohöl von Bibi Ejbet) etwa 7 Proc., in einem Falle (Rohöl von Krosno) findet sogar eine Abnahme von etwa 4 Proc. statt. Diese Mehrausbeute bezieht sich jedoch hauptsächlich auf Benzin, ein Product, dessen Überschuss ohnehin bei der heutigen Lage der Petroleumindustrie nicht erwünscht ist. Ob das damit zusammenhängt, dass die niedrigst siedenden Theile den geringsten Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen haben, oder auch durch leichtere Abscheidung des des grössten Theiles schwerer Bestandtheile beraubten Rohmaterials, worauf schon Pawlewski hingewiesen hat, ist von geringerem Belang gegenüber der Thatsache, dass die Menge der als eigentliche Petroleumfraction angesehenen Destillate durch die Behandlung mit Schwefelsäure wenig vortheilhaft alterirt wird. An diesem Umstande ändert auch nichts die Thatsache, dass die im letzten Falle erzielten Destillate reiner und heller von Farbe sind und ein etwas kleineres spec. Gewicht aufweisen.

Dagegen ist der Einfluss einer Vorreinigung des Rohöles mit Schwefelsäure auf die Schmieröldestillate von entschieden günstiger Wirkung, indem ein ansehnlicher Theil der sonst zu Schmierzwecken untauglichen Producte in schwerere viscosere Producte durch Polymerisation übergeführt wird, und ebenso zweifellos ein Theil der ursprünglich als leichtere Schmieröldestillate erhaltenen Kohlenwasserstoffe eine Condensation in demselben Sinne erfährt. Es ist als sicher zu betrachten,

dass die Menge der sogenannten Zwischenöle, Solaröldestillate und Spindelöldestillate bei der Destillation gereinigter Rohöle zu Gunsten einer Mehrausbeute an eigentlichen Schmierproducten, Maschinenöl- und Cylinderöl-Destillate gegenüber der Destillation der rohen Erdöle in die Wagschale fallen wird. Ausser der quantitativen sind auch ganz bedeutende qualitative Vortheile zu erwarten, welche in der grösseren Consistenz und Viscosität der erhaltenen Producte liegen und durch die Reinheit der Destillate noch mehr zum Ausdruck kommen werden.

Dieser letzte Umstand ist besonders bemerkenswerth, wenn man berücksichtigt, dass der Rückstand des mit Schwefelsäure gereinigten Rohöles an und für sich bereits ein ganz reines Product vorstellt; welches in seiner Gesamtheit bei Anwendung von die Zersetzung verhütenden Mitteln abgetrieben, desgleichen fast ganz reine Producte liefern kann, welche entweder gar nicht oder nur unter Aufwand einer sehr geringen Menge Chemikalien raffinirt zu werden und bei der Raffination nur minimale Verluste zu erleiden braucht. Das ist ohne jede weitere Auseinandersetzung klar, denn der verunreinigende, zersetzliche und nicht ohne Veränderung flüchtige Theil der Rückstände wird eben durch Behandlung mit Schwefelsäure aus dem Erdöl ausgeschieden. Es sind das dieselben Substanzen, welche theils den zersetzten Rückstandsgoudron in Destillirkesseln bilden, theils, gleichfalls in hauptsächlich zersetzter Form in die Destillate übergehen und nachträglich daraus durch Schwefelsäure entfernt werden. Auf jeden Fall sind es Körper, welche die Destillation erschwerend beeinflussen und für die Schmierölfabrikation nicht nur direct nicht verwerthet werden, sondern dieselbe indirect schädigen.

Ihre Entfernung aus dem Rohöl event. aus den Rückständen kann daher aus soeben auseinandergesetzten Gründen nur günstig beurtheilt werden. Dieselbe gelingt sehr leicht im Laboratorium durch Behandlung der Rohöle mit conc. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, es fragt sich daher, ob diese Procedur auch im Grossbetriebe ohne Anstand und mit Nutzen angewendet werden kann.

Hierzu habe ich, nachdem mir diesbezügliche Erfahrungen nicht vorliegen, Folgendes zu bemerken.

1. Nach zahlreichen Versuchen im Laboratorium habe ich feststellen können, dass zur Reinigung der Rohöle man mindestens 5 Proc. Schwefelsäure zur Anwendung bringen muss, dass jedoch dieses Quantum genügt, um die Hauptmenge der durch Schwefelsäure absorbirbaren Producte zu entfernen und

dass eine Vergrösserung dieser Menge nur unverhältnissmässig wenig zur Weiterabscheidung beiträgt.

So wurde bei Anwendung von 100 Proc. Schwefelsäure aus Rohöl von Sloboda 26,1 Vol. entfernt; spec. Gew. des gereinigten Öles 0,8416. Bei Anwendung von 10 Gewichtsproc. H_2SO_4 wurden 23,1 Volumproc. entfernt; spec. Gew. 0,850. Bei Anwendung von 5 Gewichtsproc. H_2SO_4 wurden 22 Volumproc. absorbiert; spec. Gew. 0,851.

Aus Gründen, die später auseinandergesetzt werden, verwendete ich zu diesem Zwecke ausser der 66° Säure auch schwächere; es stellte sich heraus bei Anwendung von 10 Gewichtsproc. 65° H_2SO_4 eine Absorption von 22,0 Volumproc. und bei Anwendung von 5 Gewichtsproc. 63° H_2SO_4 eine Abnahme von blos 13,2 Volumproc.; das spec. Gew. betrug im letzten Falle 0,8644, alle Bestimmungen bei 15° ausgeführt.

2. Je geringer die angewendete Schwefelsäuremenge, desto consistenter und zäher der Schwefelsäuretheer, weil sich naturgemäss ein kleineres Quantum Schwefelsäure durch ein und dasselbe Quantum Theer mehr verdickt als ein grösseres Quantum Säure. Im Übrigen hängt die Consistenz der Säuretheere von der Natur der Rohöle ab, d. i. von der Menge und dem Charakter der absorbirten Bestandtheile ab. Bei 5 Proc. Säure geben alle Rohöle mit Ausnahme von hellen Arten bereits so consistente Säuretheere, dass dieselben sich sehr schwierig absetzen und durch Abfliessen nicht entfernt werden können, vielmehr muss man das Öl von der Säuretheerkruste, welche viel Öl mechanisch einschliesst, abgiessen.

Bei 10 Proc. Säure treten bereits Unterschiede in dem Verhalten des Säuretheers, hervor, einmalisterhalbflüssig (Rohöl von Krosno) das andere Mal fest und spröde (Rohöl von Sloboda rungurska), meistens jedoch zähflüssig, vorwiegend elastisch, besonders im frischen Zustande. Beim längeren Stehen geht er in mürben brüchigen Zustand über. Bei höherer Temperatur der Behandlung stellt sich dieser Zustand normal dar und die Bedingungen der Abscheidung des Säuretheers werden nicht sonderlich begünstigt. Schwächere Säure wie 66° Bé. gibt weichere flüssigere Theere und nimmt diese Eigenschaft mit dem abnehmenden Gehalt an Monohydrat zu. Das Rohöl von Sloboda macht hierin eine Ausnahme, indem auch diese Theere mehr spröde als elastisch sind. Die Rückstände mit Säure behandelt geben stets harte spröde Theere.

Die Abscheidung und Entfernung des Säuretheers wird in der Praxis stets von

Schwierigkeiten begleitet sein, weil von einem freiwilligen Ablassen des Säuretheers am Boden des Mischgefässes nicht immer die Rede sein kann. Vollständig ausgeschlossen ist diese Procedur in Fällen, wo man nicht Rohöle, sondern Rückstände dieser Behandlung unterwerfen will.

3. Nach Behandlung mit Säure und Entfernung des Säuretheers muss Neutralisation der Säurereste zur Anwendung kommen, weil sonst ganz erhebliche Mengen durch Zersetzung hervorgegangener schwefliger Säure bei der Destillation auftreten. Die Neutralisation wird durch lästige Emulsionen keineswegs erleichtert, erfordert längeres Absetzenlassen, dagegen kann das Nachwaschen mit Wasser entfallen. Die mit Schwefelsäure und Lauge behandelten Rohöle sind als im hohen Grade rein zu betrachten, fast frei von harzigen, pechigen und asphaltigen Bestandtheilen der Rohöle; selbst bei stark dunklen Rohölen lichtet sich die Farbe bedeutend und aus dem Dunkelbraunen bis Schwarzen schlägt sie ins Grüne mit rothem Schein. Die gereinigten Rohöle zeigen sehr schön den Dichroismus, grün im auffallenden und roth im durchfallenden Lichte. Daneben nimmt die Liquidität der Rohöle zu und selbst ganz zähe Öle werden nach der Behandlung leicht beweglich.

Selbstverständlich geben die gereinigten Rohöle viel reinere und hellere Destillate, das Normalpetroleum-Destillat ist wasserhell und wird kaum eine andere Behandlung erheischen als ein ganz geringfügiges Laugen. Nach dem Abdestilliren des Petroleums bleibt ein braunrother Rückstand, der durch Abtreiben mit überhitztem Wasserdampfe bis zu gewünschter Consistenz ohne weitere Behandlung ganz geeignete consistente Schmiermittel liefert.

4. Ungeachtet dieser bedeutenden Vorzüge, welche die Destillate des gereinigten Rohöles besitzen, und ungeachtet dessen, dass sich dazu eine ungefähr 20 Proc. Ersparniss sämmtlicher Destillationsauslagen hinzuaddirt, weil ja statt des ganzen Quantum Rohöls nur etwa 80 Proc. desselben in gereinigtem Zustande in den Destillationsprocess eintreten, zweifle ich, ob die Voreinigung des Rohöls zum Typus einer allgemeinen Verarbeitungsmethode gemacht werden kann, weil sich ausser den Mehrauslagen technische Schwierigkeiten ergeben und Verluste an Rohöl in Form von Säuretheer ergeben, welche die bei der gewöhnlichen Verarbeitung des Erdöles abfallenden erheblich überschreiten. Diese Gründe beschränken diese Methode auf einige specielle Fälle, welche in Rücksichten auf die Schmierölfabrikation auslaufen.

5. Um die Anwendbarkeit der Methode auszudehnen, habe ich die Verwerthung des in grossen Mengen abfallenden Säuretheers angestrebt, gestützt auf meine Arbeiten¹⁾, welche denselben Zweck bei der Verwendung der Abfallsäure der Petroleumfabriken verfolgten. In dieser Arbeit habe ich dargethan, wie man den Säuretheer für die Zwecke der Lackfabrikation nützlich verwerthen kann, und das Verfahren beschrieben, um aus Säuretheer neue brauchbare und billige Petroleumlacke herzustellen.

Meine zunächstliegende Aufgabe war nun, zu untersuchen, inwieweit die Analogie des Erdölsäuretheers mit der Petroleumabfallsäure die Übertragung des Verfahrens der Lackfabrikation auf den vorliegenden Fall ermöglicht. Bei der Durchführung der Aufgabe hat sich jedoch herausgestellt, dass das Rohmaterial wesentlich von dem anderen verschieden ist und dass diese Producte, welche ich als reine Petrollacke aus Abfallsäure der Petroleumfabriken dargestellt habe, aus Rohölsäuretheer nicht zu gewinnen sind. Dagegen wurde die Beobachtung gemacht, dass aus dem neuen Rohmaterial eine andere Lackgattung hergestellt werden kann, welche ihren Eigenschaften zufolge von den echten Asphaltlacken in nichts unterschieden ist. Diese Entdeckung hat mich in dem Glauben bestärkt, dass das Einwirkungsproduct der Schwefelsäure auf Rohöl (Rohölsäuretheer) nach Entfernung des Säureüberschusses ein in jeder Hinsicht den natürlichen Asphalten und Bitumen analoges Product darstellt.

Es hat sich daher die Möglichkeit ergeben, dieses Abfallproduct je nach der Natur des Rohöles und nach der Behandlung in Substanzen zu verwandeln, welche einmal den Asphalten, ein anderes Mal den Bitumen nahe standen und, nach ihren Eigenschaften zu schliessen, eine gleichwerthige Verwendung besitzen.

In Rücksicht auf die dargelegte Methode der Vorreinigung der Rohöle mittels Schwefelsäure messe ich der letzten Beobachtung grössere Bedeutung zu, weil im Falle einer praktischen Bewährung derselben die Methode selbst ihre ökonomische Basis gewinnt, indem die Reinigungsoperation durch den Werth des hierbei erzielten Abfallproductes entweder ganz oder grösstentheils gedeckt werden könnte. In der Utilisation des Erdöles ist es der Vollkommenheit näher, weil es die sonst 10 bis 15 Proc. betragenden Verluste der gewöhnlichen Verarbeitungsmethode auf ganz Weniges reducirt und das Erdöl in seiner Gesamtheit der Verwerthung

zuführt. Nicht unerwähnt darf ich lassen, dass nicht alle Erdöle gleich vortheilhaft auf Asphalt oder Bitumen verarbeitet werden können, und dass somit selbst bei günstiger technischer Lösung dieses Problems eine Verallgemeinerung dieses Verfahrens ausgeschlossen ist.

Landesversuchsstation f. d. Petroleumindustrie.
Lemberg, Juli 1897.

Das Studium der Chemie und das Chemikereexamen.

In einer nach Braunschweig Mitte d. M. einberufenen Versammlung der Laboratoriumsvorstände der deutschen Hochschulen soll die Frage berathen werden, in welcher Weise gewissen Missständen bez. der Ausbildung der Chemiker¹⁾ am besten zu begegnen ist. In einem Rundschreiben an die Vorsteher der chemischen Institute macht nun Herr Geh.-R. Prof. Wallach den Vorschlag, es möge bei dieser Gelegenheit berathen werden, ob eine Abhülfe der anerkannten Übelstände nicht am wirksamsten durch Einführung in jedem Semester von den Instituts-Vorständen zu beglaubigender Laboratoriumsjournale zu erreichen wäre.

Die Begründung des Vorschlages lautet:

„Die zu Tage tretenden Schäden liegen wesentlich in der häufig ungenügenden analytischen und präparativen Ausbildung der Chemiker. Ein „Zwischenexamen“ an der Hochschule, wie es von einigen Seiten empfohlen wird, ist nicht geeignet, über das praktische Können der Studirenden genügend Klarheit zu schaffen und trifft daher nicht den Kernpunkt der Sache. Zur wirklichen Abhülfe der bestehenden Mängel in der Ausbildung unserer Chemiker wird nun die Einrichtung empfohlen, dass die Studirenden in allen Laboratorien zur Führung von Laboratoriumsjournalen angehalten werden sollen, in denen sie die in jedem Semester erhaltenen Analysen-Resultate oder die ausgeführten präparativen Arbeiten ordnungsmässig zu buchen hätten. Am Schluss eines jeden Semesters würde dann der Inhalt der zu paginirenden Hefte durch den jeweiligen, die speciellen Arbeiten leitenden Assistenten einer Controle zu unterwerfen und dann vom Institutsvorsteher zu beglaubigen sein, etwa in der Form:

„Dem Stud. wird bescheinigt, dass er die im vorliegenden Journal Seite ... bis Seite ... aufgeführten Arbeiten im ... Semester im hiesigen Laboratorium ausgeführt hat.“

¹⁾ Vgl. Ferd. Fischer: Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands und das Chemikereexamen. S. 68, 78 u. 93.

¹⁾ Nafta, Lemberg 1897.