

des Steighöhenzuwachses der Proben 1a und 1b einer- und der Proben 2a und 2b, sowie 4a und 4b andererseits der Schluss ziehen, dass auch diese Alkohole einer theilweisen Oxydation unterliegen und somit zur Esterbildung beitragen, denn in beiden Fällen weist dieser Zuwachs einen grösseren Betrag auf, als er dem durch den Äthylalkohol verursachten Zuwachs entspricht ($0,740 - 0,163 \text{ cc} = 0,577 \text{ cc}$ gegen $0,404 \text{ cc}$ bei der Probe 2 und $0,446 - 0,022 \text{ cc} = 0,424 \text{ cc}$ gegen $0,404 \text{ cc}$ bei der Probe 4); freilich ist die Bildung des Esters bei der Probe 2b hinter der Steighöhenvermehrung zurückgeblieben.

Ob sämmtliche Oxydationsproducte der Filtration und deren Verbindungen in das Filtrat eingehen oder theilweise auch von der Kohle durch Absorption zurückgehalten werden, lässt sich aus der Tabelle I nicht ersehen, wird sich aber aus den beiden folgenden Versuchsreihen ergeben. Falls jedoch eine solche Absorption stattfindet — und dies ist in Wirklichkeit der Fall, wie später gezeigt werden wird —, so kann die durch die Filtration des Branntweins über Kohle verursachte Vermehrung der Steighöhe die chemische Wirkung der Kohle nur so weit zum Ausdruck bringen, als die Oxydationsproducte und ihre Verbindungen von dieser nicht zurückgehalten worden sind, d. h. die Vermehrung der Steighöhe ist nur ein unvollständiges Maass ihrer chemischen Wirkung. Dasselbe gilt natürlich auch von der in das Filtrat übergegangenen Estermenge.

(Schluss folgt.)

Über die Verdampfungswärme einiger Fractionen des Erdöles von Klęczanys (Galizien).

Von
Victor Syniewski.

Wie es bereits Pawlewski hervorgehoben hat (Kosmos [poln.] 1893, VI), sind die Destillationsproducte sowohl der galizischen als auch anderer Rohöle in Bezug auf ihre thermischen Eigenschaften fast gar nicht untersucht worden. Es war bekannt, dass die specifische Wärme der Naphtaproducte mit der Zunahme des specifischen Gewichtes abnimmt und dass sie im Allgemeinen bedeutend kleiner von der des Wassers ist.

Pawlewski untersuchte die spec. Wärme einiger Roherdölgattungen und einiger Destillate; aus seinen Untersuchungen ergibt sich, dass die spec. Wärmen der Erdöle im Allgemeinen sehr klein sind (0,2 bis 0,3), dass

die leichteren Fractionen der Erdöle höhere spec. Wärmen besitzen als die Erdöle selbst, dass Öle, Vaseline, Paraffin geringere spec. Wärmen besitzen als die Benzine oder sogar die Erdöle. Pawlewski hatte auch gezeigt, dass sich die spec. Wärme des Paraffins stark mit der Temperatur ändert, so dass sie sich bei höheren Temperaturen der spec. Wärme des Wassers nähert.

Für die spec. Wärmen des Erdöles und seiner einzelnen Fractionen hätten wir also einige Angaben, die Verdampfungswärmen jedoch dieser Fractionen sind bis jetzt so gut wie unbekannt; die Angaben von Regnault oder von Brix, von denen der erstere die Verdampfungswärme der Naphta auf 194,87 cal., der letztere diejenige des Steinöles auf 76,27 cal. angegeben hat, können nicht in Betracht gezogen werden, da der Unterschied in diesen Angaben doch zu gross ist.

Es ist aber wohl erwünscht, dass vor Allem die Verdampfungswärme der Erdöl-fractionen neben ihren spec. Wärmen bekannt werden, da doch dann auf Grund der betreffenden Zahlenangaben viele Berechnungen in der Technik gemacht werden könnten und manche dieser Berechnungen die Grundlage vielleicht von verschiedenen Verbesserungen im Baue der Apparate u. dgl., welche bei der Erdölverarbeitung nötig sind, werden könnten.

Es sei hier z. B. darauf hingewiesen, dass wir bis heute nicht den geringsten Begriff davon haben, wie wir das Brennmaterial bei den jetzt gebräuchlichen Destillationsarten ausnutzen.

Ausser derartigen Aufgaben drängte mich die Frage über den Bau eines continuirlichen Destillationsapparates für Erdöle zur Bestimmung der Verdampfungswärmen einzelner Fractionen derselben.

Bevor ich die Ergebnisse meiner bezüglichen Untersuchungen anführe, glaube ich die Beschreibung des Apparates, dessen ich mich bei diesen Bestimmungen bedient habe, geben zu sollen behufs Ermöglichung der Ermessung, inwieweit meine unten angeführten Zahlen der Wahrheit genähert sein können.

Der ganze Apparat besteht aus einem Destillationskolben A (Fig. 149) sammt den hinzugehörigen Röhrenverbindungen und aus einem Calorimeter B. Die in A entwickelten Dämpfe gelangen durch die Röhre ab nach c, von wo sie unter dem Stopfen z, der die Gestalt einer Glocke hat, in das Calorimetergefäß gelangen; die condensirten Anteile fließen durch d in den Destillationskolben zurück.

Der gläserne Aufsatz *c*, der mit einer Isolirschicht umgeben ist, ist oben durch einen Korkstopfen verschlossen, in dem ausser der Öffnung für die Röhre *b* und den Glockenstopfen *z* noch eine Öffnung für das Thermometer *t* und eine für die Ableitungsrohre, die zum Kühlrohr *f* führt, angebracht ist. Das Calorimetergefäß, welches aus dünnem Silberblech verfertigt ist, hat die Gestalt einer flachen, auf drei Füsschen ruhenden Büchse.

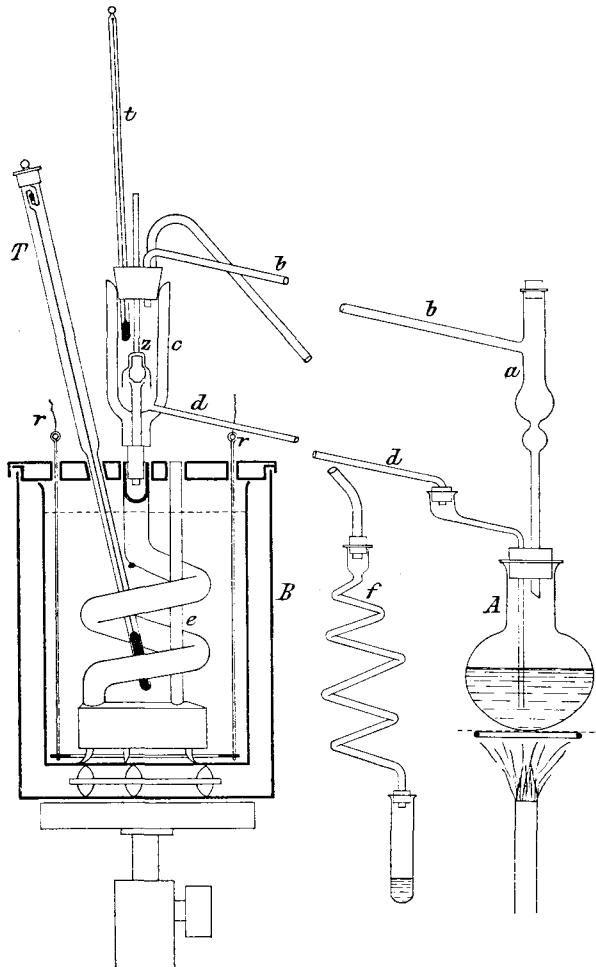


Fig. 149.

Die Dämpfe werden in dieses Gefäß mittels einer Schlangenröhre von elliptischem Querschnitt geleitet; die Verbindung mit der Aussenluft behufs Vermeidung eines Druckes im Innern des Apparates wird durch das senkrechte, im oberen Deckel des Calorimetergefäßes angebrachte Röhrchen *e* hergestellt. Im Deckel des Calorimeters ist ein Hundertstelgrade anzeigen Thermometer eingefügt behufs Messung der Temperaturerhöhung des Wassers im Calorimeter. Es wurden immer 1150 g Wasser bei den Bestimmungen gebraucht.

In den Destillationskolben wurden immer

je 40 cc der Fraction hineingethan und zum Sieden erhitzt, wobei der Glockenstopfen *z* den Dämpfen den Eintritt in das Calorimetergefäß verwehrte. Anfangs condensirten sich die aus dem Destillationskolben kommenden Dämpfe an den Wänden der Apparateile *a*, *b* und *c*, wodurch sich dieselben erwärmt; die condensirte Flüssigkeit kehrte durch das Rohr *d* in den Kolben zurück. Nach einiger Zeit erwärmten sich die Wände dieser Apparateile so, dass jetzt durch *c* bloss Dämpfe strichen, welche man in das Kühlrohr *f* so lange ableitete, bis *t* eine gewisse Temperatur anzeigte. Man notirte nun die Temperaturen, welche beide Thermometer anzeigen, hob den Glockenstopfen empor und liess die Dämpfe in das Calorimetergefäß streichen und zwar so lange, bis das Thermometer *t* eine Temperaturerhöhung von 20° anzeigte. Das Wasser im Calorimeter wurde während der Dauer des Versuches mittels des Rührers *r* in Bewegung gehalten. Man spererte nun den Eintritt in das Calorimetergefäß ab und schob den ganzen Destillationsapparat vom Calorimeter weg. Eine Bestimmung dauerte etwa zehn Minuten.

Zur Untersuchung nahm ich ein Erdöl aus Kleczany (Galizien), welches ich durch fractionirte Destillation in folgende Fractionen zerlegte: bis 130°, 130 bis 150°, 150 bis 170°, 170 bis 190°, 190 bis 210°, 210 bis 230°, 230 bis 250°, 250 bis 270°, 270 bis 290°, 290 bis 310°.

Obige Fractionen unterwarf ich jede für sich einer nochmaligen Fractionirung, worauf ich die in gleichen Temperaturintervallen übergehenden Theile zusammenmischte. Ich erhielt derart nachfolgende Fractionen:

| Fraction | Spec. Gew. | Proc. |
|-----------|------------|-------|
| bis 110° | — | 7,55 |
| 110 130° | 0,7416 | 8,60 |
| 130 150° | 0,7566 | 8,48 |
| 150 170° | 0,7680 | 7,95 |
| 170 190° | 0,7787 | 5,48 |
| 190 210° | 0,7892 | 5,28 |
| 210 230° | 0,8000 | 5,05 |
| 230 250° | 0,8130 | 5,47 |
| 250 270° | 0,8199 | 5,62 |
| 270 290° | 0,8263 | 4,21 |
| 290 310° | — | 1,70 |
| Rückstand | — | 33,10 |

Von den obigen Fractionen wurden zur Bestimmung der Verdampfungswärmen je 40 cc genommen. In das Calorimetergefäß wurden bloss diese Anteile der Fraction hineingelassen, welche im Intervall von 20° übergingen. So destillirte z. B. der grösste Theil der Fraction 110 bis 130° in den Grenzen zwischen 100 bis 120° über. Nach

der Messung der Temperaturerhöhung des Wassers im Calorimeter und dem Abwägen der im Gefäß angesammelten Fraction wurde die letztere aufgehoben behufs späterer Bestimmung ihrer spec. Wärme.

Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

| Ursprüngliche Fraction | In das Calorimeter wurden Dämpfe hineingelassen bei der Temperatur | Spec. Wärme bestimmt in den Grenzen von 20 bis 40° | Verdampfungswärme |
|------------------------|--|--|-------------------|
| 110 bis 130° | 100 bis 120° | 0,5671 | 63,54 |
| 130 150° | 120 140° | 0,5523 | 63,10 |
| 150 170° | 140 160° | 0,5385 | 61,92 |
| 170 190° | 160 180° | 0,5289 | 60,00 |
| 190 210° | 180 200° | 0,5173 | 60,68 |
| 210 230° | 200 220° | 0,4964 | 60,53 |
| 230 250° | 220 240° | 0,4767 | 62,56 |

Die Verdampfungswärme höherer Fractionen konnte im beschriebenen Apparate aus dem Grunde nicht bestimmt werden, da die Erwärmung länger dauern musste, weshalb die Bestimmung ungenau wurde.

Die oben erhaltenen Resultate bestätigen vor Allem, dass höher siedende Fractionen kleinere specifische Wärmen besitzen; dieselben sind jedoch bei den Fractionen des Erdöles aus Klęczany nicht so klein, wie bei den von Pawlewski aus anderen Erdölen erhaltenen Destillaten.

Die Verdampfungswärme der einzelnen Fractionen ist verhältnissmässig klein; sie beträgt etwa 63 cal. und wird kleiner mit der Erhöhung der Siedetemperatur der Fractionen. Die kleinste Verdampfungswärme zeigt die von 170 bis 190° siedende Fraction; von hier ab beginnt die Verdampfungswärme zu steigen. Diese Erhöhung, die übrigens gering ist, röhrt wohl daher, dass bereits über 190° eine theilweise Zersetzung der höher siedenden Kohlenwasserstoffe in Kohlenwasserstoffe von einfacherem Bau, deren Verdampfungswärme kleiner ist, eintritt.

Lemberg, Technische Hochschule. Laboratorium des Prof. Br. Pawlewski.

Masse bei gleichbleibendem Volumen erweitert und kann der Messumfang so beliebig gross gemacht werden.

Unter Benutzung der zweiten Ballastkammer im Untertheil des Differential-Aräometers, welche sonst die Zusatzmassen $G_1 \dots G_n$ aufnimmt, kann letzteres auch als Aräo-Pyknometer bequem verwandt werden.

Man denke sich das Instrument in irgend einer Flüssigkeit schwimmend, die Scale ist derart, dass der Nullpunkt der Theilung am unteren Ende des Stengels befindlich ist und die Intervalle derselben nach 0, 1, 2, 3, 4, 5 . . . n gleichen Längen fortschreiten.

Jetzt bringe man ein bestimmtes Volumen irgend einer Substanz, gleichviel ob flüssiger oder fester Natur, in die zweite Ballastkammer und lasse das Instrument in einer für alle Versuche gleichbleibenden Eintauchflüssigkeit, sagen wir Wasser, schwimmen. Der abgelesene Scalenstrich sei 3.

Eine Wiederholung des Versuches mit einer Materie, deren specifisches Gewicht grösser ist als das der Substanz aus dem ersten Versuche, ergebe, dass diesmal das Instrument bis zum Scalenstriche 5 eintauche.

Bei einem dritten Versuch endlich finde man, dass das Aräo-Pyknometer bis zum Scalenstrich 1 eintauche, wenn eine Substanz mit kleinerem specifischen Gewicht als aus Versuch 1 in die zweite Kammer gefüllt wird.

Die so erhaltenen drei Ablesungen an den Scalenpunkten 1, 3, 5 stehen in einem gleichen ursächlichen Zusammenhang wie die verschiedenen Werthe des spec. Gewichts der zu den Versuchen benutzten Substanzen.

Aus diesen Daten ergibt sich die Anwendung des Differential-Aräometers als Aräo-Pyknometer. Man kann ebensowohl die Dichtigkeit einer Flüssigkeit als auch die eines pulverförmigen Körpers ermitteln.

Namentlich ist die schnelle und sichere Bestimmung des specifischen Gewichts von festen Substanzen, wie Cement, Thon, Quarzmehl u. s. w. geradezu ein Bedürfniss.

Die pyknometrische Methode ist zu umständlich und zeitraubend, um überall angewandt werden zu können. Die ebenfalls unbequeme Hantirung mit Volumetern gibt außerdem sehr schlecht übereinstimmende Zahlen.

Die Fig. 150 zeigt ein Differential-Aräometer als Aräo-Pyknometer zur Bestimmung des specifischen Gewichts von pulverförmigen Körpern; α ist ein Differential-Aräometer in genau derselben Form, wie vor kurzem be-

Das Differential-Aräometer als Aräo-Pyknometer zur Bestimmung des spec. Gew. von pulverförmigen Körpern.

Von

Paul Fuchs.

1. Die Methode.

Bei meinem Differential-Aräometer (S. 505 d. Z.) zur Bestimmung der Dichtigkeit von Flüssigkeiten wird das Messbereich des Instruments durch eine Vergrösserung seiner