

Verfahren, um **Metallkabel** unoxydierbar zu machen. M. Audiau. Frankr. 355 331. (Ert. 24.—30./8.)

Herstellung von **Methan**. B. Sabatier. Frankr. 355 325. (Ert. 24.—30./8.)

Trocknen von **Nährpasten** im Vakuum. Manufacture Française Biscuits Vendroux. Frankr. 355 276. (Ert. 24.—30./8.)

Herstellung von **Natriumferrocyanid**. Camillo Petro, Buchsweiler. Amer. 798 208. (Veröffentl. 29./8.)

Pressen zum Auspressen von **Öl** und anderen Flüssigkeiten. Caldwell. Engl. 8696/1905. (Veröffentl. 21./9.)

Elektrischer **Ozonisator**. C. A. Sahlström. Frankr. 355 411. (Ert. 24.—30./8.)

**Plastisches**, durchscheinendes **Produkt** zur Herstellung von Fasern, Häutchen, Blöcken oder Platten. H. C. M. L. Cathelineau und A. A. R. Fleury. Frankr. Zus. 4898/354 942. (Ert. 24.—30./8.)

**Retortenöfen**. Ifö Kaolin-Och Chamottefabriks A. B. und Mohr. Engl. 5481/1905. (Veröffentl. 21./9.)

Neuer **Riechstoff**. J. Dupont. Frankr. 355 315. (Ert. 24.—30./8.)

Verfahren und Apparat zur Abscheidung von Vorlaufprodukten aus **Rohspiritus**. Max Strauch, Neisse. Ung. S. 3213. (Einspr. 19./10.)

Reinigen und Konservieren von **Rohzucker**. M. Weinrich. Frankr. Zus. 4901/325 882. (Ert. 24.—30./8.)

**Rostöfen**. J. E. Greenawalt. Frankr. 355 312. (Ert. 24.—30./8.)

Herstellung von **Salpetersäure**. Heinrich H. Niedenführ, Halensee. Amer. 798 205. (Veröffentl. 29./8.)

**Säurebehälter**. William O'Neill, New-York. Amer. 798 444. (Veröffentl. 29./8.)

**Schmelzofen**. Herbert L. Wrinkle & Noah Wrinkle, Kela, Cal. Amer. 798 312. (Veröffentl. 29./8.)

Extraktion und Reinigung von **Schwefel** aus gebrauchter **Gasreinigungsmasse**. A. W. Cor-

nillaux. Frankr. Zus. 4890/353 932. (Ert. 24.—30./8.)

Herstellung löslicher **Stärke**. Richard Hartwig. Amer. 798 509. Übertr. Siemens & Halske, A.-G., Berlin. (Veröffentl. 29./8.)

Herstellung wässriger Emulsionen von **Steinkohlenteerölen**, Phenolen und verwandten Produkten. Dr. Walter Spalteholz, Overveen-Haarlem. Ung. S. 3194. (Einspr. 19./10.)

Herstellung künstlicher **Steinmassen**. Staudt. Engl. 26 516/1904. (Veröffentl. 21./9.)

Ausscheidung von **Teer** aus Schwelgasen. Ludwig Meyer, Hannover. Ung. M. 2359. (Einspr. 19./10.)

Verfahren zur Herstellung von **m-Tolylsemicarbazid**. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Frankr. Zus. 4271/349 968. (Ert. 24.—30./8.)

**Trockenapparat**. Forschieppe & Schäfer. Engl. 6762/1905. (Veröffentl. 21./9.)

Herstellung von Stoffen mit **Veilchengesuch**. Maschmeyer. Engl. 13 347/1905. (Veröffentl. 21./9.)

**Ventilator** für Säureabzüge. Nicholas L. Heinz, Lasalle, Ill. Amer. 798 100. (Veröffentl. 29./8.)

Herstellung von **Wasserstoff**. H. S. Elworthy. Frankr. 355 324. (Ert. 24.—30./8.)

Apparat zur Verwendung von **Zelluloidabfall**. Gardin, Gérard & Gérard. Engl. 10 319/1905. (Veröffentl. 21./9.)

Herstellung von **Zelluloselösungen**. Friedrich. Engl. 17 164/1905. (Veröffentl. 21./9.)

Vorrichtung zum Filtrieren und Pumpen bzw. Regeln des Ausfließens von **Zelluloselösungen** und dgl. La Société Générale de Soie Artificielle par la Procédé Viscosa, Brüssel. Ung. S. 3196. (Einspr. 19./10.)

Trennung der **Zinkblenden** von Erzen. De Bavy. Engl. 18 660/1904. (Veröffentl. 21./9.)

Verfahren zum fortgesetzten Verkochen von **Zuckerlösungen** zu Kristallen. Wladimir Witkowiez, Kiew. Ung. W. 1707. (Einspr. 19./10.)

Herstellung von **Zündmassen**. Claessen. Engl. 13 340/1905. (Veröffentl. 21./9.)

## Verein deutscher Chemiker.

### Hauptversammlung in Bremen.

#### Abteilung für Mineralölchemie und verwandte Gebiete.

Bei der diesjährigen Hauptversammlung in Bremen, und zwar am Sonnabend den 17. Juni, hat sich eine Abteilung für Mineralölchemie und verwandte Gebiete gebildet, die die Absicht hat, auch bei der nächsten Hauptversammlung 1906 in Nürnberg wieder zusammenzutreten. Die Fachgenossen waren durch diese Zeitschrift, Nr. 21, eingeladen worden, und zwar vom Ausschuß IX des Deutschen Verbandes für die Materialprüfung der Technik. Dieser Ausschuß, der über frühere Arbeiten in dieser Z. 1904, Nr. 42, berichtet hat, trat am genannten Tage unter dem Vorsitz des Prof. Dr. D. Holde, Vorsteher der Abteilung für Ölprüfung am Königl. Materialprüfungsamt zu Großlichterfelde, zu einer Sitzung im Künstlerhause zu Bremen zusammen. Die Sitzung war nicht öffentlich und endete gegen 1 Uhr Nachmittag. Im unmittelbaren Anschluß fanden sich 19 Herren zu-

sammen, die der Einladung in Nr. 21 dieser Zeitschrift Folge leisteten.

Herr Holde begrüßte die Herren und teilte dann das Wort dem Mitgliede des Hauptvorstandes des Vereins Deutscher Chemiker, Herrn Direktor Dr. Krey. Dieser führte in kurzen Worten aus, daß im Vorstande des Vereins der Gedanke geäußert worden sei, ob man nicht durch Bildung von einzelnen Abteilungen für Sonderfächer den Hauptversammlungen und auch dem Vereine neue Mitglieder zuführen könne. Es habe die Absicht bestanden, für die diesjährige Tagung in Bremen einen Versuch mit der Bildung mehrerer solcher Abteilungen zu machen. Es sei doch wohl nicht zu verkennen, daß es für viele Kollegen besonders angenehm und nützlich sei, Vorträge oder Demonstrationen aus dem Zweige der Technik zu hören, dem sie als Ausübende angehören, und mit den Sonderfachgenossen persönliche Bekanntschaft und Zwiesprache zu pflegen. Bedauerlicherweise sei der Gedanke nicht in dem Umfange für dieses

Mal zur Ausführung gekommen, wie es geplant war, aber er habe den Versuch doch nicht unterlassen wollen und darum die Anregung zu dieser Zusammenkunft von Chemikern der Mineralöl- und verwandten Industrien gegeben.

Wenn, wie er hoffe, führte Herr K r e y weiter aus, solche Zusammenkünfte bei den Hauptversammlungen einem Bedürfnisse entsprächen, so würden sie wohl zu einer dauernden Einrichtung sich auswachsen, die ihrerseits auch dem Hauptvereine voraussichtlich Vorteile einbrächte. Als Fachgenossen im Sinne der gedachten Abteilung sind nach der Meinung K r e y s anzusehen die Chemiker der Steinkohlengas-, der Steinkohlenteerindustrie, der Kokereien und Braunkohlenteerdestillationen, der Acetylentchnik, Petroleumraffinerien usw.

Herr K r e y übernahm dann den Vorsitz und erteilte Herrn Dr. Graefe-Webau das Wort zu einem Vortrag über die „Anwendung der Jodzahl auf Mineralöle“.

#### Anwendung der Jodzahl auf Mineralöle.

Das Vorkommen von ungesättigten Verbindungen in Mineralölen ist schon lange bekannt. Nach Höfer sind sie von Tuttschew im galizischen, von Beilstein und Kurbatoff im Öl von Zarskiji Kolodzi, von Warren und Chandler im pennsylvanischen Rohöl, ferner in größeren Mengen von Chandler und Peckham im kalifornischen Rohöl nachgewiesen worden, ja der Bergteer von Rangun soll sogar zum größten Teil aus Äthylenen bestehen. Endlich wiesen nach Höfers Angaben Schorlemmer und Chandler im nordamerikanischen Rohöl das Vorkommen der Glieder der Äthylenreihe von  $C_2$  bis  $C_{13}$  nach, außerdem noch  $C_{16}H_{32}$ ,  $C_{26}H_{40}$ ,  $C_{27}H_{54}$  und  $C_{30}H_{60}$ , und aus dem Paraffinöl des schottischen Schieferteers konnte Schorlemmer sogar 3 Glieder der Reihe  $C_nH_{2n-2}$  isolieren, also Körper der Acetylenreihe, deren Vorkommen im Bakuöl auch Markownikoff und Ogloblin feststellten. Daß in verschiedenen Petroleumsorten — so im galizischen, russischen, elsässer und pennsylvanischen — Kohlenwasserstoffe vorkommen, die noch wasserstoffärmer sind als die Olefinreihe, konstatierten Engler und Jezioransky. Sie behandelten zwecks Feststellung der ungesättigten Verbindungen sowohl das Rohpetroleum wie auch die bei der Destillation erhaltenen Fraktionen mit konz.  $H_2SO_4$  und bestimmten den nicht von der Säure absorbierten Anteil. Nun ist aber die Art der Einwirkung der Schwefelsäure auf Mineralöle durchaus nicht eindeutig, es sind vielmehr 3 Wirkungen festzustellen, eine addierende, eine substituierende und eine oxydierende. Daß die Säure ziemlich energisch oxydierend wirkt, zeigt sich daran, daß sie selbst dabei reduziert wird, daher das massenhafte Auftreten von  $SO_2$  beim Behandeln von Mineralölen mit Schwefelsäure. Welche Substanzen der Oxydation unterliegen, entzieht sich zurzeit noch unserer Kenntnis, wahrscheinlich aber alle, denn selbst reines Paraffin entwickelt, in geschmolzenem Zustande mit  $H_2SO_4$  behandelt, schweflige Säure. Der Addition unterliegen die ungesättigten Verbindungen sowohl der aliphatischen wie der aromatischen Reihe, doch ent-

zieht sich immer ein Teil der Einwirkung, wie später gezeigt wird, denn selbst eine mehrmalige Behandlung mit einem großen Überschuß von Schwefelsäure vermag nicht sämtliche Ungesättigte zu entfernen. Der Substitution endlich können sowohl ungesättigte wie gesättigte Kohlenwasserstoffe unterliegen. Da die Substitutionsprodukte gleichfalls mit in die sogenannten Säureharze übergehen, und da überhaupt die Angabe „löslich in Schwefelsäure“ durchaus kein endgültig definierter Begriff ist, sondern mit der angewendeten Säuremenge, mit der Einwirkungsdauer, mit der Temperatur, mit der Anzahl der Behandlungen variiert, so kann, streng genommen, ein zwingender Schluß auf die Menge der in einem Mineralöl befindlichen ungesättigten Verbindungen aus der Säurelöslichkeit nicht gezogen werden. Allerdings wird im großen ganzen die Löslichkeit in Säure auch mit dem wachsenden Gehalt an Ungesättigten steigen, und als schnell auszuführende qualitative Probe wird sie auch ihren Wert beibehalten, wie wir nachher gelegentlich der Untersuchung verschiedener Paraffinproben sehen werden.

Nun hat K r e y vor Jahren schon zur Untersuchung und Bewertung von Paraffinen sich einer anderen Konstanten bedient, die zwar nicht die absolute Menge der ungesättigten Verbindungen angibt, aber doch äußerst genaue Vergleichswerte liefert, das ist die Jodzahl. Er verfolgte einen doppelten Zweck damit. Einmal gibt die Bestimmung der Ungesättigten einen Anhalt bezüglich der Bewertung des Paraffins, denn je geringer ihre Menge, umso größer die Lichtbeständigkeit und mithin der Wert des Paraffins, und zweitens lassen sich dann manche Schlüsse bezüglich der Herkunft des Paraffins ziehen.

Es bot sich mir Gelegenheit, diese Probe, die bei Paraffin schon gute Dienste geleistet hatte, auch auf Mineralöle und Bitumina überhaupt auszudehnen. Ich benötigte zu einem Versuche ein Gemisch von Mineralöl mit zweifach Chlorschwefel,  $S_2Cl_2$ , und verwendete dazu Solaröl, amerikanisches und russisches Petroleum, und zwar war die Bedingung gestellt worden, daß das Gemisch möglichst seine helle Farbe beibehalten sollte. Solaröl jedoch reagierte außerordentlich energisch mit dem Chlorschwefel und färbte sich in kurzer Zeit unter Ausstoßung von Salzsäuredämpfen ganz dunkel. (Demonstration.) Der Vorgang ist wahrscheinlich so zu erklären, daß sich zunächst Schwefel anlagert, und die Hälfte des freiwerdenden Chlors ein Atom Wasserstoff substituiert, während die andere Hälfte mit dem Wasserstoff als  $HCl$  entweicht. Das Reaktionsprodukt ist stets chlorhaltig. Amerikanisches Petroleum erwies sich dem  $S_2Cl_2$  gegenüber als widerstandsfähiger, die Bräunung trat erst nach längerer Zeit ein, und russisches Petroleum wurde überhaupt nicht angegriffen.

Ich glaubte, auf dies Verhalten einen Identitätsnachweis der verschiedenen Petroleumsorten gründen zu können, doch diese Hoffnung erwies sich als trügerisch, denn wie sich später zeigte, war das verwendete amerikanische Petroleum mit Solaröl verfälscht. Ich gelangte später in den Besitz von Petroleumsorten beglaubigten Ursprungs und fand, daß sowohl amerikanisches wie russisches, galizisches, deutsches und japanisches Petroleum

der Einwirkung des Schwefelchlorürs widerstehen. Den Grund des abweichenden Verhaltens des Solaröls glaubte ich in seinem großen Gehalt an ungesättigten Verbindungen zu erblicken, zu deren Bestimmung ich mich der Jodzahl nach dem H ü b l -schen Verfahren bediente, wie sie in B e n e d i k t s Buch: „Analyse der Fette und Wachsarten“, sowie in Holdes: „Untersuchung der Schmiermittel“, beschrieben ist, weshalb ich mir eine Schilderung des Verfahrens unter Hinweis auf die angeführten Literaturangaben hier ersparen kann.

Zunächst wurden nur raffinierte Petroleumsorten untersucht, wie sie in den Handel kommen, und zwar

	spez. Gew.	Jodzahl
1. Amerikanische Naphta . . . . .	0,693	4,22
2. Amerikanisches Petroleum . . . . .	0,800	16,8
3. Leuchtturmöl (amerikanisch) . . . . .	0,796	5,47
4. Russisches Petroleum, einmal raffiniert . . . . .	0,821	0,158
5. Russisches Petroleum, zweimal raffiniert Brillant . . . . .	0,804	0
6. Russisches Petroleum, unbek. Ursprungs . . . . .	0,821	0,158
7. Galizisches Petroleum . . . . .	0,813	0,08
8. Deutsches Petroleum von Wietze . . . . .	0,801	0,73
9. Solaröl . . . . .	0,832	79,8

Die von 1 und 3 so merklich abweichende Jodzahl des amerikanischen Petroleums Nr. 2 brachte mich auf den Gedanken, daß es mit Solaröl verfälscht worden sei, zumal es auch Chlorschwefel gegenüber ein ganz anderes Verhalten zeigte, als die authentischen Muster Nr. 1 und 3. Diese Vermutung wurde in vollem Umfang bestätigt. Ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Bestimmung des Solarölzusatzes bietet die Ermittlung des Schwefelgehaltes. In allen Braunkohlenteerprodukten nämlich — mit Ausnahme des gereinigten Paraffins — ist eine nicht unbeträchtliche Menge Schwefel enthalten, die sich auf ökonomische Weise nicht daraus entfernen läßt, und die beim Solaröl z. B. zwischen ca. 0,5—1% schwankt. Öftere Bestimmungen des Schwefels in Thüringer Solaröl ergaben durchschnittlich 0,8%, das verdächtige amerikanische Petroleum enthielt 0,103% S. Da nun die Petroleumsorten des Handels annähernd schwefelfrei sind, jedenfalls kaum mehr als 0,02% S enthalten, so kann aus dem Schwefelgehalt des untersuchten Petroleums auf einen Solarölzusatz von 10—12% geschlossen werden, stützt man sich auf die Angaben der Jodzahl, so findet man 12—14%, also annähernd dasselbe.

Schließlich könnte man noch kolorimetrisch den Gehalt an Solaröl bestimmen, indem man die Färbung des Öls durch Chlorschwefel mit der einer Petroleum-Solarölmischung von bekanntem Gehalt vergleicht, doch ist dieser Weg nicht erst eingeschlagen worden, da die Bestimmung des Schwefelgehaltes und der Jodzahl naturgemäß objektivere Angaben liefert. Um mich über die erreichbare Genauigkeit bei der Bestimmung von Braunkohlenteerdestillaten zu vergewissern, stellte ich mir Mischungen von bekanntem Gehalte an Braunkohlenteerprodukten her und zwar solche, wie sie möglicherweise praktisch vorkommen können: ein Schmieröl und ein Leuchtöl.

Zur Verwendung kamen Kompressoröl spez. Gew. 0,887, das eine Jodzahl von 3,0 zeigte, und sogenanntes D-Öl — ein Ablauföl der Braunkohlenteerparaffinmasse —, das bei einem spez. Gew. von 0,940 eine Jodzahl von 45,0 besaß. Das Gemisch ergab 7,3 Jodzahl, und daraus berechnete sich ein Gehalt von Braunkohlenteeröl von 10,2%, angewandt waren 10%. Russisches Petroleum vom spez. Gew. 0,825, das die verhältnismäßig hohe Jodzahl 1,62 besaß, wurde mit 10% Solaröl spez. Gew. 0,832, Jodzahl 77,3, gemischt und ergab ein Gemenge von 9,1 Jodzahl. Daraus berechnet sich ein Solarölgehalt von 9,9% gegenüber dem fiktischen von 10%.

Von anderen Braunkohlenteerprodukten wurden noch die Jodzahlen bestimmt von

	spez. Gew.	Jodzahl
Rotöl . . . . .	0,882	54,3
Gasöl . . . . .	0,892	59,6
D-Öl . . . . .	0,917	48,0
Kreosotöl . . . . .	0,982	106,0
Ölgoudron, F. nach Krämer und Sarnow . . . . .	52°	66,5
Asphalt, F. nach denselben . . . . .	70°	130,5

Ich will jedoch bemerken, daß diese Zahlen keineswegs Konstanten sind, die man nun ohne weiteres auf Braunkohlenteerprodukte von gleicher Handelsbezeichnung und vielleicht sogar gleichem spez. Gew. anwenden könne. Die Zahlen werden je nach der Herkunft des Öles, je nach der Zusammensetzung des Teeres und seiner Behandlungsweise im Laufe der Fabrikation Schwankungen unterworfen sein, wie nachfolgendes Beispiel zeigt.

Webauer Rotöle von verschiedener Produktionszeit zeigten folgende Jodzahlen:

Rotöl Nr. 1 . . . . .	54,3
Rotöl Nr. 2 . . . . .	40,55
Rotöl Nr. 3 . . . . .	46,08
Rotöl von Waldau . . . . .	55,56
Solaröl Nr. 1 . . . . .	79,8
Solaröl Nr. 2 . . . . .	77,3

Es sollte nur im großen ganzen die Größenordnung der Jodzahl gezeigt werden und der große Unterschied gegenüber den Petroleumdestillaten, der eben für Braunkohlenteerprodukte charakteristisch ist und zu ihrer Identifizierung dienen kann.

Ich versuchte nun der Frage näher zu treten: Ist die Jodzahl wirklich konstant, oder in welchem Maße wird sie durch die Länge der Einwirkungs-dauer, die Temperatur und die Belichtung geändert? Bei allen den Untersuchungen ließ ich die mit Chloroform und Jodlösung versetzten Öle 3 Stunden lang bei ca. 17—20° im Schranke im Dunkeln stehen, ehe sie titriert wurden. Die Jodlösung, die jedesmal von frischem eingestellt wurde, hob ich unter denselben Bedingungen auf. Ich variierte nun zunächst die Zeit und die Temperatur. Es war die Jodzahl von

Kompressoröl nach 6 Stunden . . . . .	3,32
„ „ 11 „ . . . . .	3,69
„ „ 24 „ . . . . .	4,43
„ „ 35 „ . . . . .	4,80
„ „ 48 „ . . . . .	5,54
„ „ 59 „ . . . . .	6,28

Ein anderes Öl nach 3 Stunden . . . . .	6,73
„ „ 6 „ . . . . .	7,06
„ „ 9 „ . . . . .	7,65
„ „ 11 „ . . . . .	8,00
„ „ 48 „ . . . . .	9,68
„ „ 51 „ . . . . .	9,85
„ „ 54 „ . . . . .	10,01
„ „ 57 „ . . . . .	10,27
„ „ 59 „ . . . . .	10,43

Es findet also ein beträchtliches Ansteigen der Werte statt. Noch mehr ist dies zu konstatieren, wenn man bei verschiedener Temperatur arbeitet. So zeigte

Leuchtturmöl, 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit Chloroform und Jodlösung gestanden, eine Jodzahl von . . .	5,47
Dasselbe bei $-5^{\circ}$ . . . . .	5,14
Dasselbe bei $+48^{\circ}$ . . . . .	13,4
Solaröl bei gewöhnlicher Temperatur . . .	79,8
„ bei $-1^{\circ}$ . . . . .	60,8
„ bei $+48^{\circ}$ . . . . .	108,1

Da dies Extreme sind, wie sie in der Praxis wohl kaum vorkommen dürften, und diese Versuche nur angestellt wurden, um einen eventuellen Einfluß der Temperatur recht eklatant vor Augen zu führen, so wurde noch eine Versuchsreihe angesetzt, die sich bezüglich der Temperatur in den Grenzen des Möglichen bewegt. Das verwendete Öl zeigt bei

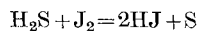
10° eine Jodzahl von 6,5	
15° „ „ „ 6,9	
20° „ „ „ 7,07	
25° „ „ „ 7,4	
30° „ „ „ 8,16	

Man sieht also: mit der Temperatur findet ebenfalls ein starkes Ansteigen der Jodzahl statt. Es ist wohl weniger anzunehmen, daß die Differenzen daher rühren, daß sich ungesättigte Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Kälte der Einwirkung des Jodes entziehen, als vielmehr, daß trotz des Ausschlusses von Licht eine Substitution stattfindet.

Auch die Belichtung des reagierenden Jodölgemisches ist nicht ohne Einfluß, doch braucht man in dieser Beziehung weniger ängstlich zu sein als bei der Innehaltung der Temperatur, denn da man sowieso nicht bei direktem Sonnenlicht arbeitet, so fällt der Unterschied zwischen Versuchen im Dunkeln und bei zerstreutem Tageslicht weniger ins Gewicht. So zeigt ein und dasselbe Öl in der Sonne (im Mai) eine Jodzahl von . 15,85 im zerstreuten Tageslicht . . . . . 7,0 im Dunkeln . . . . . 6,85

Man wird diese Fehlerquellen am besten dadurch eliminieren, daß man möglichst unter gleichen Versuchsbedingungen arbeitet. Wichtig ist ferner, vom Chloroform, das man verwendet, die Jodzahl festzustellen, da nach meinen Erfahrungen manche Chloroformarten des Handels selbst einige Kubikzentimeter der Jodlösung zur Absättigung erfordern. Solches Chloroform verwendet man am besten gar nicht und versucht nicht erst, den konstanten Fehler zu berücksichtigen. Der Jodüberschuß betrug in den meisten Fällen das Vielfache, im ungünstigsten Falle immer noch das Doppelte der verbrauchten Jodmenge. Wenn man Rohöle untersucht, auch

unraffinierte Destillate von Rohölen, so muß man Rücksicht nehmen auf etwa vorhandenen Schwefelwasserstoff, der sonst nach der Gleichung:



mit der Jodlösung reagiert und die Jodzahl höher erscheinen läßt, als sie ist. Es genügt nicht, das Rohöl vom Schwefelwasserstoff zu befreien, wenn man die aus ihm zu erhaltenden Destillate untersuchen will, denn ein Teil des Schwefelwasserstoffs entsteht erst bei der Destillation, und ein von Schwefelwasserstoff freies Rohöl kann sehr wohl  $\text{H}_2\text{S}$ -haltige Destillate liefern. Es wurden von folgenden Ölen je 20% abdestilliert und auf ihre Jodzahl untersucht, die ersten 3 enthielten Schwefelwasserstoff, der durch Schütteln mit Bleiacetatlösung entfernt wurde.

	sp. Gew. des De- stillates	Jodzahl	Jodzahl nach Ent- fernung des $\text{H}_2\text{S}$
Wietzer Petroleum . . . . .	0,867	4,28	4,17
Russische Naphta von Tsche- leken . . . . .	0,822	2,06	1,52
Russische Naphta unbek. Herkunft . . . . .	0,814	1,60	0,94
Rohnaphta von Galizien (Raffinerie Idaweiche) . .	0,791	0,58	
Amerikanische Rohnaphta (Korff) . . . . .	0,721	3,25	
Rohpetroleum von Java .	0,871	2,16	

Sind nun alle ungesättigten Verbindungen im Petroleum von vornherein enthalten, oder entstehen sie bei der Destillation erst durch Zersetzung infolge der Wärme? — eine Meinung, die Lachowicz früher bezüglich der Olefine im galizischen Petroleum vertreten hat, und die auch (nach Höfer) Krämer teilt. Daß bei verhältnismäßig niedriger Temperatur schon eine Abspaltung von Wasserstoff, z. B. unter Bildung von Ungesättigten vor sich gehen kann, bemerkt man, wenn man Solaröl über schwach erwärmten oxydierten Palladiumschwamm destilliert. Die erst blauschwarze Farbe des Palladiumschwammes schlägt in Grau um, und das so behandelte Solaröl hat an Ungesättigten zugenommen, denn eine Menge, die erst 450 mg J aufnahm, absorbierte jetzt 531 mg.

Amerikanisches Rohpetroleum (Korff) zeigte eine Jodzahl von 5,27; es wurden 80% abdestilliert, das Destillat (spez. Gew. 0,804) ergab 10,9 als Jodzahl, der sirupartige Rückstand 24,5, so daß sich auf das ursprüngliche Öl, aus der Menge der Komponenten berechnet, eine Jodzahl von 13,0 ergibt, gegenüber der tatsächlichen von 5,27, es ist also eine bedeutende Menge von Ungesättigten entstanden.

Derselbe Versuch wurde mit Paraffin wiederholt, von dem nur 5% abdestilliert wurden; es ergaben sich folgende Resultate:

F.	Jodzahl	Jodzahl des De- stillates	Jodzahl des Rück- standes
Weichparaffin . . 40,6°	3,75	3,83	4,23
Mittelparaffin . . 47,6°	5,00	5,84	5,35
Hartparaffin . . 54,2°	2,85	18,0	3,68

Man bemerkt auch hier überall ein Ansteigen der Jodzahl, der Destillate sowohl wie des Rück-

standes dem ursprünglichen Paraffin gegenüber, der am auffälligsten beim Destillat des Hartparaffins ist. Das ist auch sehr leicht verständlich, denn einmal ist das Hartparaffin höher molekular als die niedrighschmelzenden Paraffine, und je höhermolekular ein Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe ist, d. h. je länger seine Kohlenstoffkette ist, desto eher ist er geneigt, sich unter dem Einfluß der Wärme zu spalten, vor allem aber ist die Siedetemperatur des Hartparaffins höher als die des Mittel- und Weichparaffins, und die höhere Temperatur bewirkt auch eine vermehrte Bildung von Spaltungsprodukten. Auffällig mag vielleicht erscheinen, daß das Weichparaffin eine geringere Jodzahl besitzt als das Mittelparaffin, während doch im allgemeinen die Jodzahl der Paraffine mit steigendem Schmelzpunkte sinkt.

Die scheinbare Ausnahme rührt daher, daß das Paraffin sogenanntes Winterparaffin war, d. h. solches, das als Paraffinmasse der allmählichen Einwirkung der Winterkälte ausgesetzt und so zum Kristallisieren gebracht worden war, und solches Paraffin pflegt dann immer von besonderer Reinheit zu sein und wenig fremde Beimengungen, zu denen ja die ungesättigten eigentlich gehören, zu besitzen. Gewöhnliches Weichparaffin hat eine weit höhere Jodzahl, wie wir gleich sehen werden.

Das beste Beispiel für die Bildung von ungesättigten durch die Hitze bieten ja die Braunkohlenteerprodukte an sich. Während die Ausgangssubstanz des Braunkohlenteers, das Bitumen der Kohle eine Jodzahl von nur 18,7 besitzt, steigt sie beim Teer durch den Schweißprozeß auf 75. Inwiefern im Laufe der Destillation des Teers und der Teerprodukte weitere Aufspaltungen der Kohlenwasserstoffe stattfinden, namentlich, wenn die Destillation unter Druck geschieht, darüber geben die früheren Arbeiten von Engler und von Krey Aufschluß, auf die hier nur verwiesen werden kann. Daß auch die Paraffine trotz der Reinigung ihren Anteil an ungesättigten Verbindungen bewahren, haben wir soeben gesehen, und zwar ist dies nicht nur eine Eigenschaft der Braunkohlenparaffine, sondern aller solcher Paraffine, die durch trockne Destillation resp. Schweißung von bituminösen Substanzen dargestellt wurden, wie z. B. Paraffin aus schottischem Schiefer. Das zeigt folgende Tabelle.

	F.	Jodzahl
1. Weichparaffin . . . . .	40,8°	5,77
2. Hartparaffin . . . . .	55,1°	3,98
3. Schottisches Paraffin . . . . .	51,4°	3,33
4. Amerikanisches Paraffin (semi refined wax) . . . . .	51,2°	1,92
5. Amerikanisches Paraffin (refined wax) . . . . .	50,8°	1,41
6. Galizisches Paraffin . . . . .	52,4°	0,385

1, 2 und 3 sind Paraffine, die durch Schweißen von Braunkohle oder Schiefer gewonnen worden sind, 4—6 aber Petrolparaffine. Man sieht, daß die Jodzahl der Petrolparaffine niedriger ist, als die der anderen, mithin auch die Menge der darin enthaltenen ungesättigten Verbindungen. Auf dieser Eigenschaft basierte Krey eine Methode, Braunkohlenparaffine von Petrolparaffinen, namentlich dem sogenannten semi refined wax zu unterscheiden, eine Frage, die, namentlich bei der Be-

wertung von Kerzen, außerordentlich häufig zu beantworten ist.

Außer der Jodzahl bestimmte er auch die Löslichkeit des Paraffins in Schwefelsäure, welches Verfahren einfacher zu handhaben ist, als die Ermittlung der Jodzahl, wenn es auch nicht so genaue Resultate ergibt. Hat man wenig Material zur Verfügung, wie es ja oft bei der Untersuchung von Kerzen der Fall ist, so verbietet sich naturgemäß die Untersuchung auf Schwefelsäurelöslichkeit des Paraffins von selbst.

Es gelang mir nun, eine einfache Farbenreaktion ausfindig zu machen, die gestattet, unter Zuhilfenahme der Jodzahl Petrolparaffine von Schweißparaffinen, wie ich sie kurz nennen will, zu unterscheiden. Sie beruht darauf, daß man 1 oder 2 ccm geschmolzenes Paraffin im Reagensglas auf das gleiche Volumen erwärmter Schwefelsäure von 66° Bé. schichtet und stehen läßt. Petrolparaffine bleiben dabei hell oder färben höchstens die Schwefelsäure, die aber auch klar bleibt, während Schweißparaffine sich gelb bis braun färben und gewöhnlich auch die Schwefelsäure trüben (Demonstration). Kräftiges Schütteln oder Überhitzen ist zu vermeiden, da im ersten Falle die Gefahr vorliegt, daß die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Paraffin entstandenen gefärbten Reaktionsprodukte von der Schwefelsäure wieder herausgewaschen werden, und im zweiten Falle ist die Möglichkeit vorhanden, daß auch Petrolparaffine, namentlich amerikanischen Ursprungs, von der Schwefelsäure angegriffen werden. Galizisches Paraffin ist auch dann noch verhältnismäßig resistent.

Um Überhitzen zu vermeiden, arbeitet man am besten auf dem Wasserbade. Hat man es mit Paraffin zu tun, das aus Paraffin-, Kompositions- oder Stearinkerzen abgeschieden worden ist, so muß man besonderes Augenmerk darauf richten, daß durch Auswaschen mit heißem Wasser möglichst sorgfältig die von der Auslaugung des Stearins herführende Seife entfernt wird, die sonst zu irreführenden Resultaten führen kann.

Ich versuchte nun weiter, ob sich ein ähnliches abgekürztes Verfahren zur Ermittlung ungesättigter Verbindungen auch bei den verschiedenen Petroleumarten des Handels anwenden ließe. Ich ging dabei von der Überlegung aus, daß eine hohe Jodzahl auch einer hohen Aufnahmefähigkeit für Brom entsprechen würde. Zu erwarten war dabei, daß nur beim amerikanischen Petroleum ein in die Augen springender Unterschied gegenüber den anderen Petroleumsorten zu konstatieren sein würde, da russisches, deutsches und galizisches Petroleum nur relativ wenig in der Jodzahl voneinander abweichen. Diese Voraussetzung wurde bestätigt, das amerikanische Petroleum zeigte tatsächlich ein bedeutend höheres Bromadditionsvermögen als die anderen Petroleumarten, und das Verhalten kann vielleicht zur Identifizierung des amerikanischen Petroleums dienen. Versetzt man 2—3 ccm der Öle mit einem Tropfen Brom, so bemerkt man, daß die Öle amerikanischer Herkunft fast augenblicklich das Brom entfärben, während die anderen Öle längere Zeit rot gefärbt bleiben, bis sie endlich infolge der einsetzenden Bromsubstitution aufhellen (Demonstration).

Es kamen nur raffinierte Petroleumsorten des Handels zur Untersuchung, denn eine Farbenreaktion infolge des verschiedenen Verhaltens gegen Brom ist natürlich bei den dunkel gefärbten Rohölen ausgeschlossen, und auch die Jodzahl liefert hier infolge des Gehaltes der Öle an Asphalt oder sonstigen Verharzungs- oder Polymerisationsprodukten keine verwertbaren Zahlen, doch mögen der Vollständigkeit halber die Jodzahlen einiger Rohöle angeführt sein:

Galizisches Rohöl, Grube Rogi . . . . .	5,15
Galizisches Rohöl, Grube Harklowa . . . . .	9,9
Wietzer Rohöl I untere Zone . . . . .	9,75
Wietzer Rohöl II obere Zone . . . . .	15,6
Ölheimer Rohöl . . . . .	9,47
Java Rohöl . . . . .	5,6
(enthält 33% Paraffin.)	
Russisches Rohöl I . . . . .	7,5
Russisches Rohöl II . . . . .	5,35
(von Tscheleken, enthält Paraffin.)	
Russisches Rohöl III . . . . .	2,8
(Mineralölraffinerie Idaweiche.)	
Amerikanisches Rohöl . . . . .	5,27

Auch bei den rohen Destillaten wird man keine zuverlässigen Werte erhalten, denn je nach der Dauer und Art der Destillation werden jodaddierende Verbindungen in verschiedenen Mengen entstehen, und der spezifische Unterschied des amerikanischen Petroleums gegenüber dem anderen scheint nur darin zu bestehen, daß durch die Raffination diese Verbindungen nur unvollkommen zu entfernen sind.

So ging die durch die Ungesättigten bedingte Jodzahl des Leuchtturmöls durch Behandeln mit 20 Vol.-%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur von 5,85 auf 4,9 herab. Ein Destillat von amerikanischem Rohpetroleum zeigte eine Jodzahl von 10,9, nach Behandeln mit 20 Vol.-%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6,85, nochmals mit 50 Vol.-%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt, immer noch 6,75. Die bei der ersten Behandlung resultierenden Säureharze wurden mit heißem Wasser gewaschen bis zum Verschwinden der Schwefelsäure und zeigten eine Jodzahl von 151,7, die Schwefelsäure hatte also tatsächlich einen großen Teil ungesättigter Verbindungen entfernt.

Dasselbe Ergebnis liefert ein unmittelbar der Praxis entnommenes Beispiel. Folgende Braunkohlenteerprodukte ergaben, dem Betrieb entnommen, nachstehende Werte:

Braunkohlenbenzin vor dem Behandeln mit Schwefelsäure . . . . .	61,2
Mit 7% Schwefelsäure behandelt . . . . .	58,6
Die entstandenen Säureharze nach dem Auswaschen mit Wasser . . . . .	115,1
Ferner:	
Leicht Rohöl vor dem Behandeln . . . . .	79,8
Mit 2,5% Schwefelsäure behandelt . . . . .	77,3
Säureharze davon . . . . .	121,5
Paraffinmasse vor dem Behandeln . . . . .	40,6
Mit 6% Säure behandelt . . . . .	34,7
Säureharze davon . . . . .	122,5

Ich will mit einigen Worten nochmals die Ergebnisse der Versuchsreihe zusammenfassen. Sie sind folgende:

1. Die Bestimmung der Jodzahl gibt Aufschluß über die relative Menge der in Mineralölen oder anderen Bitumina enthaltenen ungesättigten Verbindungen.
2. Die Jodzahl kann dazu dienen, Braunkohlenteerprodukte in Mineralölen nachzuweisen, unterstützt wird sie dabei durch die Bestimmung des Schwefelgehalts und bei hellen Ölen außerdem durch die Prüfung auf das Verhalten der Öle gegen Chlorschwefel.
3. Es ist möglich, durch die Jodzahl, vor allem aber durch die Farbenreaktion beim Behandeln mit Schwefelsäure Petrolparaffine von Schweißparaffinen zu unterscheiden.
4. Es scheint möglich zu sein, durch die Jodzahl und das verschiedene Verhalten beim Behandeln mit Brom Öle amerikanischer Herkunft von anderen Petroleumarten zu unterscheiden. Ich spreche dies Ergebnis in dieser bedingten Form aus, weil naturgemäß die Bearbeitung einer größeren Menge von Versuchsobjekten, als mir zur Verfügung stand, dazu gehört, ein Urteil von allgemeiner Gültigkeit zu fällen. Der betretene Weg scheint jedoch aussichtsreich zu sein, und wenn meine Darlegung den Anlaß zu weiteren Untersuchungen geben sollte, so dürfte ihr Zweck erreicht sein.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch bei der Untersuchung der künstlichen Asphalte und Peches die Jodzahl mancherlei Dienste zu leisten vermag, doch sind meine Untersuchungen darüber noch nicht abgeschlossen, und ich werde nach Beendigung meiner Arbeit anderen Orts darüber referieren.

An den Vortrag schloß sich eine lebhafte Aussprache, an der sich außer dem Vortragenden und dem Vorsitzenden die Herren Prof. Dr. Holde, Dr. Max Böhm, Direktor Rußig, Dr. Kießling, Dr. Fritz Frank u. a. beteiligten. Es wurde dabei auf die bromtitrimetrischen Methoden bei der Bewertung der Handelsbenzole und auf die Angaben von Dr. Weger über die Bromzahlen verschiedener Petroleumsorten hingewiesen<sup>1)</sup>. Das charakteristische Verhalten der vom Vortragenden untersuchten amerikanischen Petroleumsorten wurde damit in Zusammenhang gebracht, daß seinerzeit vielfach gekrackte Öle in den Handel gelangten. Die Möglichkeit der Verwendung rauchender Schwefelsäure bei der Paraffinfabrikation wird ebenfalls in der Aussprache berührt, sowie das Vorkommen und Verhalten fester Olefine im sächsisch-thüringischen Paraffin.

Herr Krey gibt zum Schluß der Hoffnung Ausdruck, daß bei der nächsten Hauptversammlung in Nürnberg die heutigen Teilnehmer, vermehrt um noch eine große Zahl von Fachgenossen, wieder sich zusammenfinden möchten. Er erklärt sich bereit (Zustimmung der Anwesenden), die Vorbereitungen für die nächstjährige Sitzung zu besorgen, Einladungen zu erlassen und Gegenstände der Vorträge und Verhandlungen rechtzeitig in dieser Zeitschrift bekannt zu geben.

<sup>1)</sup> Chem.-Ind. 1905.