

Zur Kenntnis des Torfwachsens.

Von Prof. ROMAN ZALOZIECKI und

DR. JOACHIM HAUSMANN.

(Mitteilung aus der Landesversuchsanstalt für die
Petroleumindustrie in Lemberg.)

(Eingeg. d. 14/12, 1906.)

Während seiner Untersuchungen über die Erhöhung des Heizwertes von Torf machte einer von uns¹⁾ die Beobachtung, daß Rohspiritus sich von Fuselbeimengungen reinigt und konzentriert, wenn seine Dämpfe durch ein mit Torf gefülltes Glasrohr geleitet werden. Vom ersten Augenblick an war es sehr wahrscheinlich, daß das Torfrohr in diesem Falle gleich einem Dephlegmator wirkt, der die höher siedende, durch Dämpfe der niedriger siedenden mitgerissene Flüssigkeit niederschlägt, und daß z. B. die Wirkung einer mit Metallnetz gefüllten Röhre, demnach ebenfalls bei großer Berührungsfläche, auf Alkoholdämpfe eine ganz analoge sein wird. Die in dieser Richtung durchgeführten Versuche bewiesen die Richtigkeit unserer Annahme. Wir füllten zwei gleichgroße Röhren, eine mit Torf, die andere mit zusammengerolltem Kupfernetz. Bei derselben Destillation des Alkohols durch beide Rohre zeigte sich, daß die Wirkung des Rohres mit Metallnetz als Dephlegmator sogar energischer war, als des mit Torf gefüllten. Denn in ersterem Falle bekamen wir, von 80% Spiritus ausgehend, höchstens 94—95% Alkohol, im zweiten sogar 96—97%. Wir möchten nebenbei erwähnen, daß die Verwendung des Torfes zu Rektifikationszwecken patentiert wurde.

Bei Destillation des Alkohols durch das mit Torf gefüllte Rohr zieht der am Torf kondensierende Alkohol eine gelbe, wachsartige Substanz aus, die sich im Kolben sammelt. Diese Substanz löst sich im Alkohol mit brauner Farbe auf und scheidet sich nach Abkühlung der Auflösungsflüssigkeit in Form gelber Flocken oder formlosen Pulvers aus.

Was die Menge dieser Substanz betrifft, so vermochten wir aus einigen Kilogramm Torf kaum etwas über 10 g Wachs ausziehen. Dabei zeichnete sich diese Substanz dadurch aus, daß sie aus Lösungen oft in kolloidalen Form herausfiel, sich deshalb äußerst schwer filtrieren ließ und oft auf dem Filter in eine pergamentartige Masse zusammenfloß, die nur schwer trocknete und vom Filterpapier nur mit Mühe zu entfernen war. Angesichts dessen, daß diese Arbeit mit den in der Versuchsstation ausgeführten in einem nur indirekten Verhältnis steht, überdies — was wichtiger — die uns zur Verfügung stehende Substanzmenge so klein war, daß wir kaum die Elementaranalyse durchführen und das Molekulargewicht bestimmen konnten, vermochten wir sie nur in groben Umrissen zu untersuchen.

Wie schon angedeutet, ist die aus Torf extrahierte Substanz dunkelgelb, mitunter braun. Sie zeigt keinen einheitlichen Schmelzpunkt (schmolz zwischen 80 und 96°), löst sich sehr leicht in Amylalkohol auf, schwieriger in Äthyl- und Methylalkohol. In Äthyläther und Benzol löst sie sich nur

teilweise auf und gibt dabei eine dunkelgrüne Flüssigkeit nebst einem unlöslichen Körper von brauner Farbe.

Letztere Eigenschaft ermöglichte uns, diese zwei Körper zu trennen. Das Rohwachs, wie es aus der Alkohollösung ausgeschieden wird, haben wir der Extraktion durch Äther im Soxhletischen Apparat unterworfen bis der abfließende Äther sich zu färben aufgehört hatte; auf dem Filter verblieb ein brauner Körper. Nach Abtreiben des Äthers verblieb im Kolben ein Wachs von dunkelgrüner Farbe und angenehmem Geruch, der etwas an Honigwachs erinnerte. Diese Analogie führte uns auf den Gedanken, daß man es hier mit Estern organischer Säuren zu tun hat, was insoweit richtig war, als die Körper nach Trennung mit Äther durch Natronlauge sich verseifen ließen. Die Alkohole blieben unaufgelöst, die Natriumsalze der Säuren dagegen lösten sich in Wasser leicht auf. Aus der wässrigen Lösung haben wir nach Abfiltrieren der Alkohole die freien Säuren mittels verd. Salzsäure ausgeschieden. So erhielten wir zwei Säuren und zwei Alkohole. Die Säure der im Äther unlöslichen Substanz war ein brauner Körper, der über 260° noch nicht schmolz, indessen die Säure der im Äther löslichen Substanz einen grünen Körper vorstellt, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 145° weich zu werden begann und bei 184° schmolz. Die Alkohole erwiesen sich, was Aussehen, Schmelzpunkt, Resultate der Elementaranalyse und Molekulargewicht betrifft, als in beiden Fällen identisch, sie bildeten gelbe, gallertartige, zwischen 124 und 130° schmelzende Körper.

Wir möchten die Aufmerksamkeit darauf lenken, daß außer diesen isolierten und analysierten Körpern im Torfwachs sich noch eine Reihe von Körpern zu befinden scheint, auf die näher einzugehen wir nicht vermochten, da sie in Mengen erhalten wurden, die zur Untersuchung nicht genügten. So erhielten wir z. B. aus der Säure der im Äther nicht löslichen Substanz, als wir diese Säure aus Benzin zu krystallisieren versuchten, einen kleinen, in Benzin mit rotbrauner Farbe löslichen Anteil, die übrige Substanz dagegen war in Benzin nicht löslich.

Die Elementaranalyse der Säure aus der in Äther löslichen Substanz gab nach Umkristallisieren aus Äthylalkohol folgende Resultate:

$$C = 64,19\%$$

$$H = 8,45\%$$

$O = 26,36\%$ (aus dem Unterschied berechnet) woraus die einfachste Formel $C_{3,2}H_{5,1}O$ folgt. Das Molekulargewicht wurde mittels Beckmann'scher Gefriermethode in Phenollösung bestimmt. In chemisch reinem Phenol von bestimmtem Gefrierpunkt wurde die Säure in verschiedenen Konzentrationen aufgelöst und aus der Depression der Erstarrungstemperatur nach der Formel $M = C \frac{P}{t}$ die Zahl 293,66 berechnet. Wir müssen daher die aus der Analyse erhaltene Formel mit 5 multiplizieren; dadurch würden wir die Formel $C_{16}H_{25}O_5$ mit der Zahl 297 erhalten, welch' letztere mit den gefundenen genügend übereinstimmt.

Die Analyse der Säure der in Äther unlöslichen Substanz gab folgendes Resultat:

¹⁾ R. Zaloziecki, Torf und Erdöl auf Basis eines gemeinsamen Destillationsvorganges. Lemberg 1904.

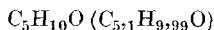
$$\begin{aligned}C &= 64,1\% \\H &= 8,31\% \\O &= 27,6\% \text{ (aus der Differenz),}\end{aligned}$$

woraus die empirische Formel C_3H_5O sich ableitet. Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach Beckmanns Verfahren gab die Zahl 406, folglich muß man die empirische Formel mit 7 multiplizieren, um so die ziemlich angenäherte Ziffer 399 und die Formel $C_{21}H_{35}O_7$ für diese Säure zu erhalten.

Bezüglich der Alkohole haben wir schon erwähnt, daß sie in beiden Fällen identisch sind, wie dies die Schmelzpunkte, die Elementaranalyse und Molekulargewichte genügend erwiesen haben, obwohl im äußeren Aussehen ein geringer Unterschied vorhanden war. Es fiel nämlich der durch Verseifung der im Äther nicht lösbarer Substanz erhaltene Alkohol in lichteren Flocken aus der Alkohollösung heraus und floß auf dem Filter in eine ganz einheitliche sagoartige Masse ineinander — ein typisches Hydrogel. Indessen der zweite Alkohol (aus der im Äther löslichen Substanz erhaltene) war etwas dunkler und floß am Filter nicht ineinander. Die Analyse ergab in beiden Fällen :

$$\begin{aligned}C &= 70,06\% \\H &= 11,58\% \\O &= 18,36\% \text{ (aus der Differenz),}\end{aligned}$$

was sehr angenähert die empirische Formel



ergibt. Die Atomgewichtsbestimmung nach Beckmanns Methode gab 338,5, d. h. man muß die empirische Formel mit 4 multiplizieren, wir erhalten demnach $C_{20}H_{40}O_4$ mit 344 als Molekulargewicht. Über die Struktur aller dieser Körper können wir nichts aussagen. Wie nämlich erwähnt, konnten wir sie mangels Substanz nicht näher untersuchen und mußten uns lediglich auf die Aufstellung einer allgemeinen Formel der einzelnen Körper beschränken. Desgleichen sind wir nicht gewiß, ob die beiden genannten Alkohole tatsächlich identisch sind oder vielleicht nur isomer. Auf jeden Fall ist es nicht ausgeschlossen, daß wir in diesen Körpern es mit einem mehr oder weniger komplizierten Gemisch von Individuen zu tun haben, die zu denselben Gruppen gehören und nur im Wege sehr beschwerlicher fraktionierter Krystallisation zu trennen wären.

Die genannten Körper erweckten unser Interesse auch deshalb, daß sie früher schon von Krämer und Spilker untersucht wurden, welche auf dieser Grundlage eine neue Theorie der Erdölbildung aufgestellt haben²⁾, die in neuerer Zeit durch Potonie³⁾ modifiziert wurde. Die genannten zwei Verfasser stützten sich auf ihre Untersuchungen der Körper aus Torf- und Schlickextrakten, und auf dieser Grundlage trachteten sie, den chemischen Beweis zu einer Hypothese zu erbringen, die schon O. N. Witt und nach ihm Stahl ziemlich klar aufstellten. Da nun diese Hypothese der Erdölbil-

²⁾ Stahl, Chem.-Ztg. **23**, 44 [1899]. Krämer und Spilker, Berl. Berichte **32**, 2940 und **35**, 1212.

³⁾ Zur Frage nach den Urmaterialien des Petroleums, 1904.

dung aus Diatomaceen (Diatomaceae, Baccillariae) überhaupt weniger bekannt sein dürfte, wollen wir sie kurz zusammenfassen :

Durch periodische Senkung und Hebung der Meeresufer blieb ein Meeresteil abgetrennt. Dort eben kamen später Diatomaceen oder Kieselalgen, die in ihren Zellen Wachs produzierten⁴⁾, zu so üppiger Entfaltung, bis sie den ganzen Umfang der Seen ausfüllten und sich mit den Ufern ausgleichen. Durch spätere neuerliche Senkung oder Hebung der Ufer wiederholte sich dieser Prozeß, im Verlaufe dessen die bituminösen Körper sich absetzten und zusammen mit pflanzlichen Überresten die Rohsubstanz für Erdöl abgaben. Das Gleiche konnte nicht nur in Meerestieben, sondern auch in anderen Gewässern, in denen organischer Schlamm von Zeit zu Zeit Torflager bedeckte, geschehen. Die Verff. suchen das Entstehen von Erdöl durch eine Art Destillation dieses Wachs unter Druck zu erklären, sich dabei auf das Verhalten des aus Torf erhaltenen Wachs stützend. Sie extrahierten Torf und Seeschlick⁵⁾ mit heißem Benzol oder Toluol und unterwarfen das so erhaltene Wachs der Destillation bei gesteigertem, gewöhnlichem oder vermindertem Druck. Bei diesem Verfahren erhielten sie eine starke Zersetzung unter gleichzeitiger Ausscheidung von Gasen (CO_2 , CH_4 , Olefine usw.). Bei der Destillation unter vermindertem Druck destillierte ein gelbes Wachs, das nach Umkristallisieren aus Benz in den Schmelzpunkt von 74—78° zeigte. Das rohe Wachs haben sie mit Alkohol in unlöslichen harzigen Rückstand und in gereinigtes Wachs geschieden; letzteres stellte ein Gemisch von Estern mit freier Säure vor. Krämer und Spilker überzeugten sich davon durch Verseifung des Wachs durch alkoholische Natronlauge. Die erhaltenen Säuren paßten in den Formeln ungefähr auf eine der Säuren oder das Gemenge aller drei, und zwar der Arachin-, Behen- und Lignocerinsäure. Die Alkohole entsprachen der Zusammensetzung mit C_{20} bis C_{22} Kohlenstoffgehalt.

Krämer und Spilker sind der Ansicht, das aus verschiedenen Arten Torf und Moor, wie auch aus bituminöser Braunkohle (Pyropissit) gewonnenes Wachs habe die gleichen Substanzen enthalten, jedoch direkte Beweise dafür haben sie nicht erbracht.

Die Ergebnisse unserer Forschungen über Torfwachs divergieren sehr von denen, die jene beiden Gelehrten erhalten haben, und sind bloß darin einig, daß die aus Torf extrahierte Substanz sich äußerlich als Wachs präsentiert und chemisch als Ester. Während jedoch Krämer und Spilker dieselbe für in Pflanzen gebildetes Urwachs halten, können wir unsererseits eine derartige Erklärung nicht akzeptieren, denn wir haben sowohl in Säuren wie in Alkoholen, die in den Estern vorhanden sind, viele tonige Substanzen, die bisher in Pflanzenwachsen nicht nachgewiesen wurden, entdeckt. Worin diese Differenz liegt, können wir vorderhand nicht sagen, müssen jedoch bemerken, daß wir uns zu den Versuchen eines typischen, rezenten, süßwässerigen Torfes bedienten und die gleichen Re-

⁴⁾ Prometheus 1894, 306.

⁵⁾ Wurde auch auf andere wachsproduzierende Algen später ausgedehnt.

sultate bei Untersuchung anderer ähnlicher galizischer Torfarten erzielten. Aus diesem Grunde neigen wir mehr zur Annahme hin, daß die darin gefundenen bituminösen bzw. wachsartigen Substanzen sich eher durch Zersetzung gewisser Pflanzensubstanzen (Cellulose) im späteren Stadium gebildet haben könnten, als daß sie pflanzliche, in unverändertem Zustande erhaltene Urwachse wären. Ohne deshalb auf die weitere Kritik der Anschauungen K r ä m e r - S p i l k e r s über die Erdölbildung aus dem Wachse der Meeresalgen einzugehen, glauben wir, daß die von uns im Torf gefundene bituminöse Substanz mit jenen bituminösen Substanzen analog sein mag, die in größeren oder geringeren Mengen in Mineralkohlen enthalten sind, mit der Erdölbildung aber in keinem Zusammenhang stehen.

Die langsame Zersetzung der nassen Schießbaumwolle.

Von DR. J. C. A. SIMON THOMAS.

(Eingeg. d. 4/4. 1907.)

Vor etwa acht Jahren¹⁾ habe ich mitgeteilt, wie die nasse, geprägte Schießbaumwolle, so wie sie für Torpedoladungen aufbewahrt wird, einer langsamen Zersetzung unterliegt, welche sich, wenn Kreide zugesetzt wird, wie meistens der Fall ist, dadurch kenntlich macht, daß man in den wässerigen Auszügen mit Leichtigkeit Calciumnitrat und Calciumnitrit nachweisen kann, entstanden durch Neutralisation der Kreide durch die freiwerdende Salpeters- und salpetrige Säure.

Ich habe damals diese Zersetzung an einer Schießwolle aus Stowmarket gezeigt, welche mehr als 12 Jahre alt war. In diesem Jahre hatte ich Gelegenheit, diese Schießwolle, welche jetzt ein Alter von mehr als 20 Jahren erreicht hat, noch einmal zu untersuchen, und die Ergebnisse dieser Untersuchung möchte ich hier mitteilen.

Erstens war es von Interesse, zu erfahren, wie es mit der Stabilität dieser Schießwolle stand, welche einen Stickstoffgehalt von 12,98% besitzt. Ich habe sie nach verschiedenen Methoden untersucht:

Nach meiner Methode²⁾: Erhitzung bei 99° bis 101°, 8 Stunden pro Tag, hat sie 10 Tage gehalten, ohne braune Dämpfe zu geben.

Nach der Methode von S y³⁾: Erhitzung bei 115°, 8 Stunden pro Tag und Wägung nach jedem Tag, hat sie in 12 Tagen 4,48% an Gewicht abgenommen, und der Maximumverlust pro Tag hat 0,40% betragen.

Nach der Methode von Bergmann und J u n k⁴⁾, der sog. Spandauer Probe, hat sie nach Erhitzung bei 130—132° während 2 Stunden pro Gramm Schießwolle 2,71—2,82 ccm NO bei 0° und 760 mm Druck gegeben.

1) Diese Z. 11, 1003 (1898).

2) Diese Z. 11, 1027 (1898).

3) Diese Z. 18, 940 (1905).

4) Diese Z. 17, 982 (1904).

Die Stabilität dieser Schießwolle ist also verhältnismäßig noch eine ganz gute, und dieses ist in Anbetracht ihres hohen Alters sehr erfreulich und beweist, daß man auch vor zwanzig Jahren schon imstande war, eine gute, haltbare Schießwolle zu fabrizieren.

Nichtsdestoweniger ist die langsame Zersetzung immer weiter fortgeschritten. Wie damals habe ich diese bestimmt durch Ausziehen einer größeren Menge der Schießwolle (50 g) mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und Bestimmung von Ca und Mg (die zugesetzte Kreide enthielt nämlich etwas Magnesia) im Filtrat, nach den üblichen Methoden, und von Salpetersäure und salpetrige Säure zusammen nach der S c h u l z e - T i e m a n n schen Methode als NO.

Das Mittel der Resultate mehrerer Bestimmungen ist mit dem Resultate, im Jahre 1898 erhalten, für 100 g trockene Schießwolle in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei ich bemerke, daß, wie damals, die gefundene Menge $Mg_2P_2O_7$ auf CaO und die gefundene Menge NO auf N_2O_5 umgerechnet worden ist:

Schießbaumwolle Stowmarket fabriziert in 1886	CaO mg	Äquiva- lent mit N_2O_5 mg	$Ca(NO_3)_2$ mg	N_2O_5 gefunden mg
September 1898	45,3	87,4	132,7	153,1
Januar 1907	348,7	672,5	1021,2	560,0

Man sieht aus dieser Tabelle, wie die Menge der zersetzenen Kreide in den acht vergangenen Jahren zugenommen hat, und die Menge des in Lösung übergegangenen CaO auf beinahe das Achtfache gestiegen ist.

Daß Kreide zersetzt ist, ist jetzt auch sehr merkbar bei der üblichen Bestimmung der Kreide durch Titration mit $1/5$ -n. Salzsäure. Im Jahre 1898 fand ich den Kreidegehalt auf diese Weise bestimmt: 1,53%, jetzt: 0,85%. Ich habe damals darauf hingewiesen, daß man eine geringe Zunahme der Zersetzung auf diese Weise nicht bestimmen kann, da die Kreide niemals gleichmäßig in der Schießwolle verteilt ist, aber es leuchtet ein, daß große Unterschiede auch auf diese Weise bemerkt werden müssen.

Die gefundene Menge N_2O_5 war in 1898 größer als die aus dem CaO-Gehalt berechnete, weil die Schießwolle von Stowmarket, wie damals betont, auch noch andere Nitrate, hauptsächlich $NaNO_3$, enthält.

Jetzt ist die gefundene Menge N_2O_5 kleiner als die aus dem CaO-Gehalt berechnete, und dieses hat denselben Grund, wie damals, bei den Versuchen, wobei mehr CaO in Lösung gegangen war. Das CaO ist nämlich nicht allein an Salpetersäure gebunden, sondern auch als saures Calciumcarbonat in den wässerigen Auszügen anwesend, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man die wässrige Lösung erwärmt; sie trübt sich danndurch Abscheidung von Calciumcarbonat, und der Rückstand beim Eindampfen enthält Kohlensäure.

Wir sehen also, daß die zu der Schießwolle zugesetzte Kreide nach und nach verbraucht wird und in den letzten acht Jahren fast auf die Hälfte