

Entwicklung über, so verwendete man die neu erkannte Kaolinerde, Porzellanerde, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, und die ist, wenn rein, in der höchsten Weißglut unschmelzbar; dazu setzt man den Feldspat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ mit 65% SiO_2 , 18% Al_2O_3 , 17% K_2O .

Je nach den örtlichen Verhältnissen oder aus besonderen Gründen setzt man noch Quarz zu der Masse. Es richtet sich das vielfach nach der Art der verwendeten Kaoline, deren Zusammensetzung selbst bei den besten Erden schwankt zwischen einem Gehalt an Tonsubstanz von 65–95%. Unter Tonsubstanz versteht man jetzt die reine Verbindung Kieselsäure-Tonerde + chemisch gebundenes Wasser.

Es hat sich daher in der Porzellanfabrikation, je nach den verwendeten Kaolinen, eine ziemlich verschiedene Qualität der Erzeugung entwickelt, und es sind Porzellane entstanden von sehr verschiedenen Eigenschaften und äußeren Merkmalen. Dabei spielen auch wirtschaftliche Gründe eine hervorragende Rolle.

Wir haben nebenstehend eine Tabelle der Zusammensetzung der bekanntesten Gruppen der Porzellane nach ihrer chemischen Zusammensetzung, deren Zahlen der Literatur entnommen sind.

Die Güte der Porzellanmassen beruht auf ihrem Gehalt an Tonsubstanz, soweit es sich um die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse und Temperaturwechsel handelt. Reicherer Quarzgehalt führt zwar größere Transparenz des Porzellans herbei, aber zugleich sinkt die Feuerbeständigkeit des Porzellans und damit auch in den meisten Fällen die Haltbarkeit gegen Stoß, Temperaturwechsel usw.

Die Porzellanmassen werden aber noch mit einer Glasur als Schutzschicht überzogen. Bei allen Porzellanen ist diese Glasur frei von Verbindungen der Schwermetalle wie Blei oder Zinn.

Die Glasuren sind entweder als ein Alkali-Tonerdeglass oder als ein Alkali-Kalk-Tonerdeglass anzusprechen.

Die Bestandteile der Glasur sind daher dieselben wie diejenigen, welche zur Masse verwendet werden, nur sind sie in anderen Verhältnissen vorhanden.

Man kann daher der üblichen Porzellanmasse noch Quarz und Kalk zusetzen und erhält eine Kalkglasur, oder man nimmt, wie es in Frankreich, Österreich (Nordböhmen) und Bayern geschieht, einen reinen Feldspat, am besten einen Pegmatit. Danach bestehen die Glasuren aus 68–76% SiO_2 , 10–15% Al_2O_3 , die Feldspatglasuren enthalten dazu noch 7–8% Kali und die Kalkglasuren 14–21% Kalk.

Die Feldspatglasur ist weicher, sie ist aber trübe und milchig, die Kalkglasur ist hart, klar und durchsichtig. Je nach der Art der Fabrikation pflegt man die eine oder die andere Glasur anzuwenden.

(Schluß folgt.)

Zur Kenntnis des hannoverschen Erdöls.

VON FELIX B. AHRENS UND JOHANNES RIEMER.

(Eingeg. d. 21./6. 1906.)

Im Technologischen Institut der Universität Breslau haben wir eine Untersuchung von hannover-

schem Erdöl vorgenommen, das wir der Erdbohrergesellschaft Wietze verdanken. Das Öl war von teerartiger Beschaffenheit, schwarzbraun gefärbt, selbst in ganz dünner Schicht undurchsichtig und roch, nicht unangenehm, schwach nach Petroleum. An mechanischen Verunreinigungen enthielt es nur 0,06–0,07%, im übrigen löste es sich ohne Rückstand in Benzol, Äther und Chloroform auf.

Ferner enthielt es 0,86% Wasser, welches wie fast jedes mit Petroleum vorkommende Wasser einen stark salzigen Geschmack besaß und nach dem Eindampfen 25,27% Salz hinterließ. Dieses bestand vorwiegend aus Chlornatrium mit geringen Mengen Chlorkalium und Chlormagnesium und Spuren von Calciumsulfat.

Die spez. Viscosität wurde mit Englers Viscosimeter bei 60° zu 12,16, das spez. Gew. mit Mohr'scher Wage bei 15° zu 0,941 bestimmt. Der Entflammungspunkt, im offenen Tiegel bestimmt, lag bei 105, der Brennpunkt bei 143°.

Die Fähigkeit zu verdunsten war sehr gering; nach 8 Wochen waren 3,06% verdunstet.

Um eine Übersicht über die einzelnen Bestandteile (Benzin, Brennöl, Schmieröl) des Rohöls zu erhalten, wurde es in dem von Engler konstruierten Apparat destilliert. Da bis 150° nichts überging, so wurde bis 300° das Destillat aufgefangen. Bei 300° nahm man die Flamme weg und ließ das Thermometer um 20° sinken, worauf wieder bis 300° erhitzt wurde. Das Verfahren wurde fortgesetzt, bis bei 300° nichts mehr überging. Der Beginn des Siedens lag bei 200°. Aus 100 ccm = 94,5 g Rohöl wurden erhalten:

15,8 ccm = 13 g Leuchtöl (bis 300°),

84,2 ccm = 81,5 g Residuen (über 300°).

Das Leuchtöl war hellgelb gefärbt, besaß das spez. Gew. 0,86 (bei 15°), einen Brechungsindex von 1,462 und ein spezifisches Brechungsvermögen von 0,5384. Seine spezifische Viscosität betrug 1,44 (bei 20°), der Entflammungspunkt lag bei 47°, der Brennpunkt bei 69°. Der Rückstand, eine schwarze, dickflüssige Masse, hatte das spez. Gew. 0,9742.

Die Residuen wurden der Krackingdestillation unterworfen und lieferten aus 100 g 75 g Destillat, 18 g Koks und 7 g Verlust. Das Destillat hatte einen starken, unangenehmen Geruch, hatte im durchfallenden Licht braune, im auffallenden Licht grün fluoreszierende Farbe. Sein spez. Gew. betrug 0,869, die spez. Viscosität 1,51, sein Entflammungspunkt lag bei 45°, der Entzündungspunkt bei 64°. Das Destillat gab aus 100 ccm = 79 g 5 ccm = 3 g Benzin (bis 150°), 45 ccm = 34 g Leuchtöl (150 bis 300°), 50 ccm = 42 g Schmieröl (über 300°). Das Leuchtöl besaß ein spez. Gew. von 0,8292, eine spezifische Viscosität von 1,03, es entflammte bei 34° und brannte bei 49°. Das über 300° siedende Schmieröl hatte ein spez. Gew. von 0,9092 und eine spezifische Viscosität von 3,16, entflammte bei 161° und brannte bei 187°. Das Benzin hatte ein spez. Gew. 0,813.

Zusammen aus dem Rohöl und der Krackingdestillation wurden erhalten 2,46% Benzin, 41,6% Leuchtöl, 34,38% Schmieröl, 15,52% Koks bei 6,04% Verlust.

Um größere Ausbeuten zu erhalten, wurden 300 ccm Rohöl im Vakuum von 50 mm bis zur voll-

ständigen Verkokung destilliert. Die Destillation begann bei 125°, ein starkes Destillieren war um 300°, worauf das Thermometer über 360° stieg.

Aus einer Reihe von Versuchen wurden 85% Destillat, 10% Koks bei 5% Verlust erhalten. Der koksartige Rückstand roch deutlich nach Schwefelwasserstoff. Das Destillat war in Geruch und Farbe dem durch den Krackingprozeß gewonnenen durchaus ähnlich, sein Entflammungspunkt lag bei 67°, der Brennpunkt bei 101°; die spez. Viscosität betrug 1,93, das spez. Gew. 0,8753. Die Destillation gab aus 100 ccm = 86 g Vakuumdestillat, 36,6 ccm = 24,5 g Leuchtöl und 63,4 ccm = 61,5 g Schmieröl. Das durch Destillation im Vakuum gewonnene Leuchtöl besaß ein spez. Gew. von 0,8315, eine spezifische Viscosität von 1,4, sein Flammpunkt war 44°, der Brennpunkt 61°, während beim Schmieröl das spez. Gew. 0,9107, die spez. Viscosität 4,14, der Flammpunkt 153° und der Brennpunkt 178° war.

Das Öl bestand aus 86,82% C, 11,52% H, 0,72% S, 0,47% N, 0,47% O (aus der Differenz.)

Die Untersuchung der verschiedenen Bestandteile erstreckte sich auf die unter 300° siedenden Anteile.

Die Fraktion von 200—300° wurde in vier Anteilen aufzufangen; von 200—225° aus 100 ccm = 94,5 g, 2,6 ccm = 1,848 g; von 225—250° 3,6 ccm = 2,847 g; 250—275° 4,3 ccm = 3,623 g; 275 bis 300° 5,8 ccm = 4,968 g. Alle Fraktionen waren mehr oder weniger gelb und besaßen einen ziemlich scharfen Geruch. Mit diesen Fraktionen wurden vergleichende Versuche gegen konzentrierte und rauchende Schwefelsäure gemacht, weil die Erdöle Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, die gegen Schwefelsäure ein verschiedenes Verhalten zeigen. Während sich nämlich ein Teil in konz. Schwefelsäure löst, verhält sich der andere dagegen völlig indifferent. Zu der ersten Gruppe gehören die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Äthylen- und Acetylenreihe, sowie die Benzolhomologen, während die zweite Gruppe fast ausschließlich aus Paraffinen und Naphthenen besteht. Letztere werden durch rauchende Schwefelsäure, wenn auch schwierig und in geringen Mengen, unter Entwicklung von schwefliger Säure zu aromatischen Sulfosäuren gelöst, während die Paraffine, namentlich die normalen, gegen Schwefelsäure gänzlich unempfindlich sind und höchstens direkt zu Kohlen-säure und Wasser oxydiert werden.

Je 10 ccm der Fraktionen wurden in einer Glashahnbürette mit 30 ccm konz. Schwefelsäure längere Zeit heftig geschüttelt, hierauf wurde absetzen gelassen und die Säureschicht abgezogen. Dann wurden wieder 30 ccm Schwefelsäure zugegeben, bis keine Absorption mehr erfolgte.

Es wurden folgende Zahlen erhalten:

	Von konz. Schwefelsäure absorbiert	Von rauchend. Schwefelsäure absorbiert	Von Schwefel- säure nicht absorbiert
Rohöl	65 %	26,3%	8,7%
F. 200—225°	5 %	10,0%	85,0%
„ 225—250°	12,9%	11,4%	75,7%
„ 250—275°	18,8%	13,8%	67,4%
„ 275—300°	23,0%	23,6%	53,4%
Über 300°	97,5%	Fast alles	Spuren

Hieraus läßt sich der Schluß ziehen, daß das

Erdöl von Wietze zum weitaus größten Teil aus ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen besteht, während die Methankohlenwasserstoffe und Naphthene einen bei weitem geringeren Bestandteil ausmachen und nur in den niedrigsten Fraktionen vorwiegen.

Das Rohöl nahm übrigens beim Versetzen mit konz. Schwefelsäure eine prachtvoll blaue Fluoreszenz an, die nach kurzer Zeit verschwand.

Die vier Fraktionen und der über 300° siedende Rückstand wurden mit 1/10-n. Natronlauge geschüttelt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet. Die Analysen gaben

für Fraktion	200—225°	85,69% C	13,04% H
„	225—250°	86,57% C	12,96% H
„	250—275°	86,92% C	12,71% H
„	275—300°	86,27% C	12,77% H
Über 300°		87,46% C	11,44% H.

Dieselben Fraktionen wurden einer mehrmaligen Behandlung mit konz. und rauchender Schwefelsäure unterworfen, mit Natronlauge, verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Es ergaben die Fraktionen folgende Analysen und Molekulargewichte:

				Molekular- gewicht
Fraktion	200—225°	86,36% C	13,35% H	143
„	225—250°	86,43% C	13,20% H	185
„	250—275°	86,44% C	13,00% H	203
„	275—300°	86,60% C	12,96% H	237.

Acetylene und Olefine scheinen in dem Wietzer Öl in nicht unerheblicher Menge vorhanden zu sein, da Brom von dem Rohöl unter Zischen absorbiert wurde. Die Fraktionen wurden, je 10 g, in Schwefelkohlenstoff gelöst und unter guter Kühlung mit Brom versetzt, bis die Flüssigkeit gerötet erschien, und jeder weitere Tropfen Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure gelöst wurde. Es wurde gefunden

Fr. 200—225°:	10 g Öl absorbieren	0,2638 g Br.
„ 225—250°:	10 g „	0,3596 g Br.
„ 250—275°:	10 g „	0,4093 g Br.
„ 275—300°:	10 g „	0,6375 g Br.

Da das höchste Methanhomologe, das sich noch zur Trennung durch fraktionierte Destillation eignet, das Normalnonan, bei 138° siedet, mußte auf die Isolierung eines oder mehrerer Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe verzichtet werden. Vorher mußte aber mit Sicherheit festgestellt werden, ob Naphthene vorhanden waren.

Zu diesem Zwecke wurde die Methode von Engler und Schneider benutzt. Vergleicht man die spezifischen Gewichte der entsprechenden Paraffine, Olefine, Benzolhomologen und Naphthene miteinander, so ergibt sich eine große Verschiedenheit derselben derart, daß die Benzolhomologen die größten, die Paraffine die kleinsten spezifischen Gewichte zeigen und zwischen ihnen in regelmäßiger Reihenfolge die Naphthene und Olefine liegen. Eine gleiche Reaktion besteht auch in bezug auf die Brechungsexponenten. Setzt man nun diese beiden Werte in Beziehung zu einander, so stellt der Ausdruck $\frac{\text{Brechungsexponent} - 1}{\text{Spez. Gewicht}}$

das sogen. spezifische Brechungsvermögen dar. Für dieses letztere besitzen ebenfalls die aromatischen

Kohlenwasserstoffe die höchsten Werte und nach ihnen die Olefine und Paraffine, während die Naphthene zuletzt kommen. Werden daher aus einem Kohlenwasserstoffgemisch, welches Paraffine, Naphthene, Olefine und Benzolhomologe enthält, die beiden letzteren, wenn auch nur teilweise, durch konz. Schwefelsäure entfernt, so müssen im Rückstand alle drei Faktoren kleiner werden. Nimmt man aus diesem Rückstand durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure einen Teil der Naphthene fort, wodurch die Paraffine das Übergewicht erhalten, so werden spez. Gewicht und Brechungsexponent kleiner, während das spez. Brechungsvermögen steigt.

I. Spezifisches Gewicht.

(mit Pyknometer bei 15°).

	Un- gereinigt	Mit konz. Schwefels. behandelt	Mit rauch. Schwefels. behandelt
Fraktion 200—225°	0,8197	0,8173	0,8068
„ 225—250°	0,8309	0,8298	0,8145
„ 250—275°	0,8556	0,8455	0,8295
„ 275—300°	0,8756	0,8628	0,8442

II. Brechungsexponent.

Fraktion 220—225°	1,445	1,439	1,436
„ 225—250°	1,452	1,447	1,441
„ 250—275°	1,463	1,458	1,457
„ 275—300°	1,478	1,471	1,456

III. Spezifisches Brechungsvermögen.

Fraktion 220—225°	0,5429	0,5371	0,5404
„ 225—250°	0,5440	0,5387	0,5414
„ 250—275°	0,5411	0,5417	0,5509
„ 275—300°	0,5459	0,5459	0,5401

Betrachtet man die Ergebnisse, so findet man, daß nach dem Behandeln mit konz. Schwefelsäure alle drei Werte mit zwei das spez. Brechungsvermögen betreffenden Ausnahmen gefallen sind, was darauf hindeutet, daß die durch Schwefelsäure entfernten Kohlenwasserstoffe Olefine und Benzolhomologe waren. Nach Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wurden das spez. Gew. und der Brechungsexponent wieder kleiner, während das spez. Brechungsvermögen, eine Fraktion ausgenommen, sich vergrößerte.

Diese Methode wird vervollständigt durch eine andere, welche von Kraemer und Böttcher¹⁾ stammt und darin besteht, daß von einer bestimmten, auf das sorgfältigste mit konz. Schwefelsäure gereinigten Erdölfraction, innerhalb welcher ein Paraffin und Naphthen sieden, das spez. Gew. bestimmt und Verbrennungen angefertigt werden. Es eignet sich hierzu gut die Fraktion 155—160°, welche Normaldekan und Dekanaphthen umfaßt; Kraemer und Böttcher haben diese Werte für vier Erdölsorten ermittelt, welche sich nach ihrem Naphthengehalt in folgender Reihenfolge darbieten:

	C ₁₀ H ₂₂	Tegern- see	Pechel- bronn	Ölheim	Baku	C ₁₀ H ₂₀
% C	80,39	84,76	84,90	84,86	85,54	85,59
% H	15,61	15,09	15,34	14,79	14,62	14,41
sp. Gew. (16°)	0,757	0,752	0,752	0,785	0,785	0,783 (15°)

1) Berl. Berichte 20, 597.

Dieser Weg wurde auch bei unserem Öl eingeschlagen. Durch wiederholte Fraktionierung der niedriger siedenden Destillate des Rohöls wurde ein bedeutender Vorlauf von 150—200° erhalten. Aus diesem Vorlauf wurde durch mehrmaliges Fraktionieren der Anteil 155 bis 160° herausgebracht. Er entsprach einer Zusammensetzung von: 84,93% C, 15,25% H, das spez. Gew. war 0,7608 bei 15° und das Molekulargewicht 135.

Somit käme das Wietzer Öl zwischen dem von Pechelbronn und Ölheim zu stehen. Das Dekan scheint in dieser Fraktion vorzuwiegen, außerdem scheinen noch Kohlenwasserstoffe von niedrigerem Molekulargewicht vorhanden zu sein.

In der Fraktion 160—165° fanden sich 84,97% C, 15,22% H, das spez. Gew. war 0,7706, das Molekulargewicht 149. Diese Werte liegen zwischen den theoretischen des Dekans und des Dekanaphthens, wobei das Dekanaphthen überwiegt. In Fraktion 180—185° wurden Undekan und Undekanaphthen, in 195—200° Dodekan und Dodekanaphthen, in 222—227° Tridekan und Tridekanaphthen, in 248—253° Pentadekan gefunden.

An festem Paraffin war das Wietzer Öl arm; in 100 g Rohöl fanden sich 0,2879 g festes Paraffin.

Es wurden aromatische Verbindungen im Vorlauf festgestellt, doch konnte nichts isoliert werden, ebensowenig von stickstoff-, schwefel- und sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Der Asphaltgehalt wurde nach Holde bestimmt; für in Benzin unlöslichen Asphalt wurden 1,03%, für in Äther-Alkohol unlöslichen Asphaltpech 20,7% gefunden.

Mit Bezug auf das spez. Gew. gehört das Wietzer Öl zu den schwersten deutschen Ölen. Während das vom Tegernsee ein spez. Gew. von 0,712, das von Ölheim von 0,895—0,915 besitzt, besitzt das von Wietze 0,941 und wird nur von dem Pechelbronner Schachtöl übertroffen, welches ein spez. Gew. von 0,95—0,97 hat.

Der Ammoniaksodaprozeß vom Standpunkt der Phasenlehre.

Von Dr. ERNST JÄNECKE, Privatdozent.

Mit 5 Figuren.

(Eingeg. d. 8./3. 1907.)

Unter obigem Titel ist im Jahre 1904 eine Arbeit von Fedotieff¹⁾ erschienen, auf welche Prof. H. Ost²⁾ in einer kürzlich erschienenen Studie zurückgreift. Die Darstellungsform der Ergebnisse Fedotieffs weichen bei Ost von dem von diesem gegebenen räumlichen Modell insofern ab, als Ost stets mit Gramm Salze auf 1000 g Wasser und nicht mit Grammolekülen rechnet. Geschieht dieses, so ist diese Darstellung nur dann unzweideutig, wenn man bei der Aufsuchung der Lösungen in dem Modelle stets dasselbe Salzpaar zugrunde legt und alle Lösungen durch dieses und je eines der beiden anderen der vier Salze ausdrückt. In

1) Z. physikal. Chem. 49, 162—188 u. diese Z. 17, 1644—59 (1904.)

2) Chem.-Ztg. 1907, Nr. 7.