

Schmelze ergibt. Nach dem Erkalten extrahiert man die Schmelze mit Wasser, filtriert und füllt das Filtrat zu einem bestimmten Gewicht auf, das man in drei Teile teilt.

Zum ersten Teile fügt man allmählich so viel 5%ige Salpetersäure, bis die Flüssigkeit auf Methylorangepapier schwach sauer reagiert (Tüpfelreaktion), setzt einen geringen Überschuß von gefälltem Calciumcarbonat zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat unter Verwendung von Kaliumchromat als Indicator. Der Verbrauch an volumetrischer Lösung wird notiert, auf Jod umgerechnet, und der erhaltene Wert als „Scheinbarer Jodgehalt“ verzeichnet. Das Reaktionsgemisch wird nun mit Salpetersäure angesäuert, der Silberniederschlag abfiltriert, gewaschen, geglüht und gewogen. Sollte das hieraus berechnete Jod mit dem scheinbaren Jodgehalt übereinstimmen, werden die Resultate als richtig angesehen. Anderenfalls werden die Gewichte von Silberjodid und -chlorid (Brom wird als abwesend angenommen) nach folgenden Formeln berechnet:

$$\frac{(C - T)W}{C - J} = \text{AgJ}; \quad \frac{W}{7} - \frac{(C - T)W}{C - J} = \text{AgCl}$$

wo

W = Gewicht des Silberniederschlags
T = Gewicht „ Silbers im Niederschlag
C = „ „ „ „ g AgCl
J = „ „ „ „ g AgJ

Die mit der obigen einfachen Methode erhaltenen Werte sind ganz zuverlässig. Trotzdem wurde eine Bestätigung der Resultate in folgender Weise unternommen:

A. Chlor. Zu dem zweiten Teile der Lösung wurden 15 cem Eisessig und darauf 2 g Bleisuperoxyd gegeben. Das Gemisch wurde gekocht, bis die Dämpfe mit Stärkepapiere keine Reaktion mehr gaben. Das Jodid wurde hierdurch teilweise zu Jodat oxydiert, während der Rest durch Kochen verjagt wurde. Durch Zugabe von 5 cem Salpetersäure und von Silbernitrat in geringem Überschuß wurde alsdann das Chlor gefällt. Dieser Niederschlag wurde gründlich gewaschen, geglüht und als Chlorsilber gewogen.

B. Jod. Der dritte Teil wurde mit Salzsäure neutralisiert und mit 25 cem gereinigtem Schwefelkohlenstoff in einen geräumigen Scheidetrichter getan. Hierzu wurde tropfenweise Salpeter-Schwefelsäure gegeben, wobei der Scheidetrichter nach jedem Zusatz kräftig geschüttelt wurde. Sobald das ganze Jod in Freiheit gesetzt war, wurde die Schwefelkohlenstofflösung dreimal mit je 20 cem Wasser ausgeschüttelt. Dann wurde nochmals mit einer neuen Portion Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, um auch die letzten Spuren Jod in Lösung zu bringen, und in dem vereinigten Schwefelkohlenstoff wurde der Jodgehalt durch $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfat in üblicher Weise ermittelt. Das zur Befreiung des Jods verwendete Reagens wurde durch Hinzufügen von etwas Natriumnitrit zu Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,80 hergestellt. (Schluß folgt.)

Chemie und Technologie des Erdöls im Jahre 1908.

Von L. GURWITSCH-Baku.

Eingeg. 15./3. 1909.

I. Erdöl.

Der lebhafte Kampf verschiedener Erdölbildungstheorien, der durch das Wiederentdecken der optischen Aktivität des Erdöls seitens Walde n zu neuem Leben gerufen wurde, ist noch immer nicht ausgefochten. Zwar haben sich die meisten maßgebenden Autoritäten auf der prinzipiell wichtigsten These des organischen Ursprungs des Erdöls geeinigt, und zählt die anorganische Theorie nur noch wenige Anhänger. Dagegen bleiben gerade die für den Chemiker interessanten Fragen nach der chemischen Natur der Mutterstoffe verschiedener Erdöle, sowie nach dem Mechanismus der Umwandlungsprozesse dieser Stoffe in Erdöl nicht ganz aufgeklärt und bilden den Gegenstand weitgehender Meinungsdivergenzen. Die Leser dieser Z. hatten erst vor kurzem¹⁾ das Vergnügen, sich über den gegenwärtigen Stand dieser Frage durch die bedeutendste Autorität auf dem Gebiete, Prof. C. Engler, orientieren zu lassen. Es bleibt mir daher nur übrig, die nach dem Vortrage von Engler erschienenen Arbeiten zu referieren.

Da ist vor allem die hochinteressante Arbeit von Ostromisslensky: „Untersuchungen im Gebiete der Spiegelbildisomerie“²⁾ zu erwähnen, welche, obwohl nicht direkt in unseres Gebiet fallend, dennoch für die Theorien der Erdölbildung von großer Wichtigkeit ist. Als ein schwerwiegendes Argument gegen die anorganischen Theorien der Erdölbildung wird bekanntlich die optische Inaktivität aller durch anorganische Prozesse erhaltenen künstlichen Erdöle ins Feld geführt. Wie Engler (l. c. S. 1585) sagt: „Solange es nicht gelingt, die theoretisch zwar nicht als unmöglich zu bezeichnende, experimentell jedoch bisher wiederholt, aber vergeblich versuchte Synthese irgendeiner Verbindung mit optischem Drehungsvermögen aus nichtaktivem Ausgangsmaterial durchzuführen, muß die Hypothese der Entstehung des Erdöls auf anorganischem Wege als unhaltbar bezeichnet werden.“ Nun ist Ostromisslensky eine solche Synthese gelungen. Er fand nämlich, daß beim Eintragen einer kleinen Menge von gepulvertem Glykokoll in eine übersättigte Lösung des racemischen Asparagins sofort und nur das l-Asparagin auskrystallisiert, während das r-Asparagin in Lösung bleibt. Allerdings wird die Krystallisation nur durch die eine der beiden enantiomorphen Formen des Glykokolls ausgelöst; da aber, wie Eakle, Soret u. a. bereits früher gezeigt haben, bei der Krystallisation verschiedenster in zwei enantiomorphen Formen existierender Stoffe unter gewöhnlichen Bedingungen immer die eine Form in überwiegender Menge sich bildet, kann nunmehr die Möglichkeit der Selbstaktivierung von racemischen Gemischen in der Natur durch partielle Krystallisation der einen Komponente als experimentell bewiesen betrachtet werden.

¹⁾ Diese Z. 21, 1585 (1908).

²⁾ Berl. Berichte 1908, 3035.

In der für die Erdölbildungstheorien wichtigen und viel diskutierten Cholesterinfrage ist die zusammenfassende Arbeit von Marcusson³⁾ zu verzeichnen, in welcher er die bekannten Argumente zur Stütze seiner Cholesterintheorie rekapituliert und ihnen ein neues hinzufügt: das Auffinden von Cholesterinverbindungen in den unverseifbaren Anteilen des Algenwachses (Montanwachses)⁴⁾, sowie von cholesterinartigem Alkohol $C_{26}H_{44}O$ („Agrosterol“) im schwarzen Tonlehm aus Norddakota⁵⁾ — also in Stoffen, welche dem Erdöl sehr nahe stehen. Gegen die Cholesterintheorie machte vor kurzem Rakusin geltend⁶⁾, daß Erdöle nicht die von Golodetz aufgefundenene Cholesterinreaktion (Blaufärbung durch flüssige Trichloressigsäure in Gegenwart von einem Tropfen 30%igen Formalinlösung) zeigen. Demgegenüber weist Marcusson (l. c.) nach, daß diese Reaktion nur für reines Cholesterin gilt, während seine Spaltungsprodukte, ebenso wie Mineralschmieröle verschiedener Provenienz sich bei solcher Behandlung grün färben. Das Verhalten der Mineralöle bei der Reaktion von Golodetz spricht somit eher für, jedenfalls nicht gegen die Cholesterintheorie.

Eine neue Theorie der Erdölbildung aus Fettstoffen wird von A. Künkler und H. Schwedhelm aufgestellt⁷⁾. Die Verff. haben beobachtet, daß die Kalksalze der Stearin- und Palmitinsäure beim Erhitzen bei $270-320^\circ$ vollständige Zersetzung erleiden, wobei sich ein dickflüssiges Öl und eine wachsähnliche Masse bilden. Beim weiteren Erhitzen werden große Mengen brennbares Gas entwickelt, und die Konsistenz des Reaktionsproduktes geht zurück. Ölsaurer Kalk gibt bei gleicher Behandlung nur ein flüssiges Reaktionsprodukt; das Ausgangsmaterial bei der Petroleumbildung spielt also gegenüber dem Einfluß der äußeren Bedingungen eine größere Rolle, als man bisher annahm. Die Bildung von fettsauren Erdalkalisalzen ist in der Natur sehr leicht möglich, und da diese Salze in Wasser unlöslich sind, können sie an geeigneten Stellen zu großen Lagern aufgeschwemmt werden. Die Annahme, daß die Erdölbildung nicht in den Glyceriden oder freien Fettsäuren, sondern in den Erdalkalisalzen der Fettsäuren ihre Quelle hatte, soll auch eine Erklärung für das Fehlen von Kohlensäure und Kohlenoxyd in den Erdölgasen geben. Dazu ist zu bemerken, daß in manchen Erdölgasen Kohlensäure in ganz beträchtlichen Mengen vorhanden ist: in einem italienischen Gase wurden 5,17%, im Gase von Berekey 12,8%⁸⁾, in Gasen von Bibi-Eibat und Balachany noch bedeutend mehr Kohlensäure gefunden (vgl. weiter die Arbeit von V. Herr). Ferner ist nach der Meinung der Autoren durch den Nachweis der primären Bildung von viscosen Ölen auch die Annahme hinfällig geworden, daß erst ein Zerfall der Ausgangsmaterialien des Erdöls in niedermolekulare Bruch-

stücke vorausgegangen sei, aus denen sich dann durch Polymerisation die höhermolekularen und viscosen Bestandteile aufbauten; solche Selbstpolymerisation sei bis jetzt durchaus noch nicht bewiesen, denn die Erhöhung des spezifischen Gewichts aus der Viscosität, die man bei längerem Aufbewahren verschiedener Erdölprodukte beobachtet hat, kann auch durch Bildung harzartiger Körper ihre Erklärung finden. Die bisherige Theorie der Erdölbildung aus Fettstoffen habe vor allem den Fehler begangen, die chemische Wirkung der bei den Ablagerungen der Fettstoffe in Betracht kommenden Gesteine zu vernachlässigen und ferner mit einer Druckdestillation zu rechnen; daher wurden die primären, hochviscosen Spaltprodukte übersehen und nur die sekundär entstandenen niedermolekularen Zersetzungsprodukte erhalten.

Einer der rührigsten Vertreter der anorganischen Erdölbildungstheorie, K. Charitschkoff, hat eine Arbeit publiziert⁹⁾, deren theoretische Schlußfolgerungen wohl kaum ohne Kopfschütteln vernommen werden dürften. Von der nicht gerade sehr neuen und überraschenden Beobachtung ausgehend, daß Asphalte bei der trocknen Destillation flüssige, den Erdölprodukten sehr ähnliche Destillate geben, stellt er den Satz auf, daß „nicht der Asphalt als ein Derivat des Erdöls zu betrachten ist, sondern umgekehrt die flüssigen Bitumina sich durch Zersetzung der festen gebildet haben“ (wo sind aber die ungeheuren Mengen Koks zu finden, welche sich nach den eigenen Versuchen von Charitschkoff bei der trocknen Destillation des Asphalts bilden sollen — neben 15,28% flüssiger Kohlenwasserstoffe 47,71% Koks?). Andererseits soll nach seiner Ansicht der Asphalt sich durch Dehydrogenisation (z. B. unter Einwirkung von Schwefel) in Steinkohle umwandeln können, und da der Asphalt sich auf anorganischem Wege gebildet hat (Beweis: die „zweifelloos vulkanische“ Natur des Trinidaders Asphalts), so muß sowohl dem Erdöl wie der Steinkohle rein anorganischer Ursprung zugesprochen werden!

Der unermüdliche Erforscher der optischen Eigenschaften von Erdölen, M. Rakusin, hat eine Reihe weiterer Arbeiten publiziert, auf die hier nur verwiesen werden soll¹⁰⁾. Von allgemeinem Interesse dürfte der von ihm für ein galizisches Erdöl geführte Nachweis¹¹⁾ sein, daß das Drehungsvermögen dieses Rohöls sich aus den Drehungsvermögen der im Vakuum erhaltenen Destillate zusammensetzt, und daß somit diese Eigenschaft bei der Vakuumdestillation quantitativ erhalten bleibt. In einem von der Mineralogischen Gesellschaft zu Petersburg gehaltenen Vortrage¹²⁾ sucht derselbe Autor die von ihm gefundenen Resultate zum Ausbau einer allgemeinen Theorie der Genesis der Erdöle zu verwerten. Der erdölbildende Prozeß in seiner allgemeinsten Form soll sich folgendermaßen „mathematisch“ ausdrücken lassen: $A = b + r + v + z$, wo A das geologische Alter des Erd-

³⁾ Petroleum 4, 264, auch Chem.-Ztg. 1908, Nr. 30 u. 31; diese Z. 21, 601 (1908).

⁴⁾ Marcusson, Chem. Revue 1908, 193.

⁵⁾ O. Schreiner u. E. Shorey, Chem. Ztg. 1908, 1008; diese Z. 21, 2372 (1908).

⁶⁾ Petroleum 3, 1258.

⁷⁾ Seifensiederztg. 1908, Nr. 47; Petroleum 4, 566; diese Z. 21, 2378 (1908).

⁸⁾ Höfer, Das Erdöl, S. 102 u. 103.

⁹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1908, 1327; vgl. auch Neftjanoje Dielo 1908, Nr. 11 u. 12.

¹⁰⁾ Petroleum 3, 390, 436, 782, 948, 1125, 1203; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1908, 260, 550, 1735.

¹¹⁾ Petroleum 3, 436.

¹²⁾ Petroleum 3, Nr. 23.

öls, b die Bildungsperiode des Protopetroleums, r die Racemisationsperiode, v die Verkohlungsperiode, z die Zersetzungsperiode; für Erdöle sekundärer Lagerungen käme noch die Filtrationsperiode f hinzu. Was durch solche pseudomathematische Gleichungen erreicht werden soll, ist allerdings aus dem Vortrage R a k u s i n nicht zu ersehen; auch ist es kaum als wahrscheinlich anzunehmen, daß die Racemisations-, Verkohlungs- und Zersetzungsperioden zeitlich immer getrennt waren.

Eine ganz neue Deutung der von R a k u s i n unter dem Namen „Tyndall'sches Phänomen“ beschriebenen Erscheinung geben M. R e i n h a r d und N. R o t e z¹³⁾. Diese Autoren haben nämlich folgendes beobachtet: Wenn man das im Polarimeter lichtundurchlässige Öl längere Zeit ruhig stehen läßt, so hellt sich das Gesichtsfeld allmählich auf, und es erscheinen dann häufig zwei Bilder der Polarimeteröffnung untereinander, die sich z. T. decken und meist verschieden lichtstark sind. Beim Drehen des Polarimeterrohrs bleibt das eine Bild unbeweglich, während sich das andere um das ruhende herumdreht. Aus dieser Beobachtung schließen die Verf., daß das betreffende Öl nicht homogen ist, sondern bei längerem Stehen sich in zwei Schichten scheidet; die Undurchlässigkeit des frisch eingefüllten Öls rührt eben von dieser Inhomogenität und nicht von der von R a k u s i n postulierten „submikroskopischen“ Kohle her.

In einer seiner letzten Publikationen¹⁴⁾ macht R a k u s i n aufmerksam auf einen bisher außer acht gelassenen, bei der Erdölbildung tätigen Faktor: die Zentrifugalkraft der Erdrotation. Durch zweistündiges Zentrifugieren (3000 Touren pro Min.) eines Rohöls aus Grosny vom sp. Gew. 0,8791 und Carbonisationskonstante $K = \frac{3}{32}\%$ erhielt er nämlich ein Öl vom spez. Gew. 0,8768 und $K = \frac{1}{8}\%$; ein Teil der „kohligen Substanzen“ ließ sich somit aus dem Rohöl durch das Zentrifugieren ausscheiden, und es ist anzunehmen, daß auch die Zentrifugalkraft der Erdrotation eine ähnliche differenzierende Einwirkung auf die Erdöle ausübt.

Von den neueren Arbeiten, welche die Zusammensetzung und Eigenschaften verschiedener Erdöle behandeln, seien hier folgende kurz besprochen.

P. Andrejew¹⁵⁾ untersuchte ein Erdöl von Tschimion (Ferganagebiet) vom spez. Gew. 0,8720, Stockpunkt $-8,5^\circ$, Flammpunkt $-5,5^\circ$. Obwohl der Paraffingehalt 5,14% betrug, zeigte die Viscositätskurve zwischen $30-35^\circ$ nicht den scharfen Knick, welcher für die galizischen und Wietzeerdöle charakteristisch ist. Durch zweimalige Fraktionierung erhielt A. bis 6% leichtes Benzin (Kp. bei 100°) und 5,5% schweres ($100-125^\circ$); Kerosinausbeute (Spez. Gew. 0,8185; Flammpunkt $29,5^\circ$) war 35,7%. Die Destillation der höheren Fraktionen war von einer ziemlich starken Zersetzung begleitet.

Mit den Erdölen von Fergana befaßte sich auch V. H e r r¹⁶⁾. In einem Rohöl vom spez. Gew.

0,8852 fand er nur 1,6% Paraffin (nach Holde), neben 26% Asphaltstoffe und 0,46% S; trotz des verhältnismäßig hohen spez. Gew. betrug der Gehalt an Gasen und an leichtem Petroläther (bis 30° Kp.) 2,2% an leichtem Benzin ($30-100^\circ$; 0,715) — 4,0%. Die Schmierölfraktionen hatten bei hohem spez. Gew. auffallend niedrige Viscosität; so die Fraktion vom spez. Gew. 0,906 und Flammpunkt (nach M a r t e n s - P e n s k y) 174° — nur $E_{50} = 2,2$; Fraktion vom spez. Gew. 0,930 hatte $E_{50} = 12$. Zwei andere Rohöle (aus Tschimion) von spez. Gew. 0,8618 und 0,871 ergaben 7,9% resp. 8,6% Paraffin.

Derselbe Autor untersuchte das Erdöl von einer Fontäne aus der Insel Tscheleken und fand¹⁷⁾: spez. Gew. 0,8493; Flammpunkt 6° ; $E_{50} = 1,4$; Paraffin nach Holde 10,11%; Benzin 0,715 bis 100° siedend $-10,1\%$; Ligroin 0,742, siedend bei $100-125^\circ$ — 4,9%, Kerosin 0,808, zwischen $125-275^\circ$ — 27%; der Rückstand — 56,5% (spez. Gew. 0,9063) erstarrt bei $17,5^\circ$; Flammpunkt 146° ; $E_{50} = 12,8$.

Das Erdöl von Anapa (am Schwarzen Meer) beschreibt Ch a r i t s c h k o f f¹⁸⁾. Spez. Gew. 0,855—0,874; bis 100° : 3,3—5,1% (0,703—0,721); $100-160^\circ$: 10—15,2% (0,746—0,752); $150-270^\circ$: 29—30% (0,820—0,827; Flammpunkt $32-37^\circ$); Rückstand: 50,3—50,6% (0,930—0,933; Flammpunkt $135-142$ MP.) Aus dem Rückstande konnten bis 54% Schmieröle abgetrieben werden, hauptsächlich Zylinderöle (leider werden weder Viscositäten, noch Flammpunkte angegeben).

Einige Erdöle aus Sachalin wurden von R a k u s i n untersucht¹⁹⁾. Das spez. Gew. aus verschiedenen Fundorten variiert zwischen 0,9011—0,9854. Das leichteste — das Erdöl aus dem See Nutowo — ergab 11,87% Destillat $220-250^\circ$ (vor 220° destillierte gar nichts) vom spez. Gew. 0,8532; im Vacuum von 10 mm Hg konnten im ganzen 71,52% abdestilliert werden; der Rückstand hatte das spez. Gew. 0,9860.

Über einen interessanten Befund berichtet Ch a r i t s c h k o f f²⁰⁾. Das Erdöl von Grosny ist bekanntlich sehr paraffinarm; ein vereinzelt liegendes Bohrloch am westlichen Ende des Ölfeldes ergab aber ein Rohöl mit ca. 3,56% Paraffin. Paraffinhaltig, aber in geringem Grade, ist auch das Rohöl aus dem dieser Bohrung nächstliegenden Bohrloch.

Neue Untersuchungen der rumänischen Erdöle verdanken wir L. E d e l e a n u und S. A i s i n m a n n. Wie ersterer mitteilt²¹⁾, verlieren verschiedene rumänische Rohöle bei der Behandlung mit 20%iger rauchender Schwefelsäure 21—56% ihres Gewichts. Ungelöst bleiben Paraffine (nachgewiesen: Butan, Pentan, Hexan und Heptan, hauptsächlich Derivate mit verzweigten Ketten) und Naphtene (nachgewiesen wurden Penta-, Methylpenta-, Dimethylpenta- und Äthylhexamethylene). In den niedriger siedenden Fraktionen überwiegen Paraffine, in den höheren Polymethylene. Der Gehalt an Schwefelverbindungen ist gering;

¹⁷⁾ Trudi Nr. 6.

¹⁸⁾ Njeftjanoje Djelo 1908, Nr. 3.

¹⁹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1908, 1735.

²⁰⁾ Revue du pétrole 1, Nr. 7.

²¹⁾ Revue du pétrole 1, Nr. 2.

¹³⁾ Revue du pétrole 1, Nr. 1.

¹⁴⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1908, 1583.

¹⁵⁾ Petroleum 4, 207; diese Z. 22, 409 (1909).

¹⁶⁾ Trudi der Bakuer Techn. Ges. 1908, Nr. 5.

durch Quecksilbersalze werden sie in Form von weißen Niederschlägen gefällt, aus welchen der Schwefelwasserstoff übelriechende Öle ausscheidet; mit Nitriten geben diese Öle Reaktion, die an die Thiophene erinnert.

A. S. I. n. m. a. n. n. befaßte sich speziell mit den Erdölen von Bustenari²²⁾. Das spez. Gew. dieser Öle variiert gewöhnlich zwischen 0,850—0,860, doch kommen auch Extreme von 0,820 und 0,926 vor. Im Jahre 1907 war das durchschnittliche spez. Gew. 0,854 (1906 —0,857); bis 100° destillierten durchschnittlich 10,1% mit spez. Gew. 0,713 (1906 —6,9%, spez. Gew. 0,707); von 100 bis 125° —9,3% mit spez. Gew. 0,7300 (1906 : 9,2%; spez. Gew. 0,7365); von 125 bis 300° —42,8% (1906 : 46,3%). Destillationsrückstände haben spez. Gew. 0,940 bis 0,950, Flammpunkt ca. 140°, Coldtest —15 bis 20°, E₅₀ ca. 10. Die daraus gewonnenen Maschinenöle haben ein größeres spez. Gew. und etwas geringeren Coldtest als die russischen.

Nach einer Mitteilung von „Petroleum“ (III, 1208), ist in Tulsa (V. St. A.) eine Quelle äußerst leichten Petroleums entdeckt worden. Das Rohöl ist krystallklar, vom spez. Gew. 63° Bé. (0,7335) und bedarf nur einer Reinigung mit einer geringen Menge Schwefelsäure, um ein hochwertiges, leichtes Benzin zu geben. Es ist dies die dritte Quelle dieser Art, die bis jetzt in den Vereinigten Staaten gefunden worden ist.

Eine ganze Reihe Analysen vom Erdgas aus Surachany sowie von den Gasen, welche zusammen mit Erdöl aus Bohrungen entströmen, wurden von V. H. e. r. r. ausgeführt²³⁾. Das Erdgas von Surachany enthält durchschnittlich 93,25% CH₄, 1,37% anderer Kohlenwasserstoffe, 4,53% CO₂, 0,36% O und 0,49% N. Die Gase aus den Bohrungen sind gewöhnlich viel luftreicher (was übrigens sozusagen zufällig ist, da die Luft in die Bohrungen durch die Art und Weise der Naphthabeförderung von außen hineingeführt wird) und enthalten neben Methan (bis zu 82%) und anderen Kohlenwasserstoffen auch Kohlenoxyd und Kohlensäure; ganz merkwürdig ist der hohe Gehalt an letzterer in vielen Bohrgasen von Bibi-Eibat und besonders von Balachany; in mehreren Proben fand Herr über 30%, in einer sogar 53% CO₂.

H. S. h. e. r. m. a. n. n. und A. K. r. o. p. f. bestimmten²⁴⁾ den Heizwert von 64 verschiedenen amerikanischen Erdölen und leiteten aus ihren Versuchen folgende Formel ab: B. T. U. = 18 650 + 40 (°Bé. —10). B. T. U. bezeichnet hier den Heizwert in British Thermal Units, d. h. bezogen auf 1 engl. Pfd. Um die Formel für die Heizwertberechnung in gew. Calorien zu benutzen, muß man sich die beiden Beziehungen vergegenwärtigen: Cal × 1,8 = B. T. U.; spez. Gew. = $\frac{140}{130 + \text{°Bé.}}$ Wie aus der

Formel folgt, fällt der Heizwert mit steigendem spez. Gew., und zwar nicht unbedeutend: für ein Öl vom spez. Gew. 0,7—0,75 berechnet sich ein Heizwert 11 700—11 350 Cal, für ein solches vom spez. Gew. 0,9—0,95 nur 10 675—10 500 Cal. d. h.

um ca. 10% weniger. Die Formel weicht von experimentellen Daten nur in 7 Fällen mehr als um 1% und nur in 2 Fällen mehr als um 2% (aber weniger als um 3%) ab.

II. Chemieder Petrolkohlenwasserstoffe und ihrer Derivate.

Eine interessante Arbeit über die Nitrierung der Naphthene verdanken wir S. N. a. m. j. e. t. k. i. n.²⁵⁾. Die bisher fast ausschließlich angewandte Methode von K. o. n. o. w. a. l. o. w. ist bekanntlich sehr umständlich und zeitraubend, da man beim Nitrieren in zugeschmolzenen Röhren nur mit sehr kleinen Substanzmengen operieren kann. Wie N. nun zeigt, ist es unter Beobachtung gewisser Bedingungen in vielen Fällen möglich, die Verwendung von zugeschmolzenen Röhren zu umgehen. Die wichtigste Bedingung dazu ist das Einhalten eines richtigen Verhältnisses zwischen den Mengen von Naphthen und Salpetersäure. Die gut dephlegmierte Naphthafraktion Kp. 142—144° (entspricht dem Nononaphthen) wurde in einem gewöhnlichen Kolben mit 1 1/2-fachem Volumen HNO₃ (sp. Gew. 1,3) am Rückflußkühler gekocht (das Stoßen wurde durch das Eintragen von 20—25 mg Aluminiumdraht vermieden); nach 6 Stunden war etwa 1/3 des Naphthens in Reaktion getreten, 2/3 blieben unverändert; von diesem Drittel fanden sich 46% als Mono-, 31,8% als Polynitroprodukt wieder. Bei der Anwendung vom 3fachen Volumen HNO₃ nahm wiederum etwa 1/3 des Naphthens an der Reaktion teil; davon gingen aber nur 34,5% in Mono-, und 16,4% in Polynitroprodukt über. Und im allgemeinen: je mehr Salpetersäure man nimmt, um so mehr Oxydations- und um so weniger Nitroprodukte erhält man. Als eine Zwischenstufe der Oxydation des Nononaphthens fand N. auch einen Aldehyd, welches noch nicht näher untersucht werden konnte.

Mit Hilfe der E. t. a. r. d. s. c. h. e. n. Reaktion soll es nach R. W. i. s. c. h. i. n.²⁶⁾ gelingen, Naphthylene mit einer Methylgruppe (z. B. C₆H₉.CH₃) zu Aldehyden (C₆H₉.CHO) zu oxydieren. Diese Angabe ist um so interessanter, als man bei der Einwirkung eines so energischen Oxydationsmittels, wie CrO₂Cl₂, auf die nicht gerade sehr beständigen Naphthylene vor allem die Sprengung des Ringes an der Stelle der Doppelbindung erwarten sollte; leider fehlt im W. i. s. c. h. i. n. s. c. h. e. n. Artikel jeglicher Beweis für die Richtigkeit seiner Deutung des Oxydationsprozesses.

E. M. o. l. i. n. a. r. i. und P. F. e. n. a. r. o. l. i. untersuchten²⁷⁾ das Verhalten der Erdölkohlenwasserstoffe gegenüber Ozon. Durch die Einwirkung des Ozons bei 8—10° auf die zwischen 135—290° siedende Fraktion des russischen Kerosins erhielten sie ca. 12%, aus der Fraktion 295—300° ca. 32% eines Ozonids in Form von gelblichen Flocken, welche sich in Äther, Chloroform und Benzol auflösen und auf Zusatz von Petroläther unverändert wieder ausfallen. Das Ozonid löst sich auch zum Teil in wässrigen Alkalien unter Braunfärbung und Entwicklung eines terpenartigen Geruches. In der Kälte

²²⁾ Petroleum 3, 565.

²³⁾ Trudi 1908, Nr. 5.

²⁴⁾ J. Am. Chem. Soc. 30, 1626 (1908); ref. nach Petroleum 4, 145.

²⁵⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1908, 184, 1570.

²⁶⁾ Petroleum 3, 1065.

²⁷⁾ Berl. Berichte 1908, 3704.

läßt es sich einige Tage lang unzersetzt aufbewahren; bei 20° zersetzt es sich schon in wenigen Minuten, bei 35–50° geht es in eine weiche, rotgefärbte Substanz über, welche sich ihrerseits bei 105° in eine harzige Masse verwandelt. Elementaranalyse und Molekulargewicht des Ozonids entsprechen der Formel $C_{17}H_{20}O_6$, so daß es sich nach der Meinung der Autoren vom Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{20}$ mit zwei Doppelbindungen ableiten läßt. Dasselbe Ozonid wurde auch aus der (bei 35 mm Vakuum) zwischen 275 und 300° siedenden Fraktion eines rumänischen Erdöls erhalten, und zwar mit einer Ausbeute von 80%. Ein italienisches Petroleum von Velleja ergab dagegen das Ozonid $C_{15}H_{16}O_6$, welchem ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{16}$ zugrunde liegt. Die Autoren glauben — wie es scheint, etwas voreilig —, daß man sich der Ozonidbildungsreaktion zur Unterscheidung von Petrolen verschiedener Provenienz bedienen können wird. Es ist zu bedauern, daß die Autoren die von ihnen postulierten Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{20}$ und $C_{15}H_{16}$ nicht als solche isoliert haben. Bisher war noch kein Vertreter der Reihe C_nH_{2n-14} in irgendeinem Erdöl aufgefunden worden; auch die Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n-8} , C_nH_{2n-10} usw. sind nur in wenigen Fällen und in ganz kleinen Mengen nachgewiesen; das Vorhandensein von so großen Mengen $C_{17}H_{20}$ in dem ziemlich gut untersuchten russischen Kerosin wäre daher sehr überraschend und kann bis auf weiteres kaum als mit genügender Sicherheit nachgewiesen betrachtet werden.

A. N a s t j k o w setzte seine höchst interessante Arbeit²⁸⁾ über die Einwirkung von Formaldehyd in Gegenwart von konz. H_2SO_4 auf verschiedene Erdölderivate fort²⁹⁾. Die amerikanischen Maschinenöle ergaben ihm 72,7–86,3%, Zylinderöle von 92–97% der unlöslichen schwefelhaltigen, vom Autor als „Formolit“ bezeichneten Verbindung. Aus den russischen Schmierölen wurde im allgemeinen weniger Formolit erhalten; auch waren die Ausbeuten bei den russischen Ölen eines und desselben Typus viel weniger konstant als bei den amerikanischen, was auf eine weniger homogene Zusammensetzung der ersteren hinweist.

Ch. M a b e r y und H. M a t h e w s untersuchten³⁰⁾ den Zusammenhang zwischen der Viscosität und der chemischen Natur der Kohlenwasserstoffe. Als interessantes Ergebnis dieser, mir leider nur aus Referaten zugänglichen Arbeit ist die Tatsache zu verzeichnen, daß die gesättigten Kohlenwasserstoffe eine bedeutend kleinere Viscosität haben als die ungesättigten vom gleichen Siedepunkte, wie z. B. aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

	Sdtemp. (50 mm Hg)	sp. Gew.	Viscosität
C_nH_{2n+2}	294–6°	0,78	10,88
C_nH_{2n-2}	294–6°	0,841	21,23
C_nH_{2n+2}	274–6°	0,775	8,51
C_nH_{2n}	274–6°	0,835	15,63

Die Viscosität nimmt natürlich mit jedem CH_2 zu, und zwar wächst die Zunahme für jedes CH_2 mit steigendem Molekulargewicht.

C. W a r a l l und J. S o u t h c o m b e prüften³¹⁾ verschiedene Zylinderöle auf ihr Verhalten gegenüber dem überhitzten Wasserdampf bei hohen Temperaturen; es erwies sich, daß bei Temperaturen bis 400° die Öle nur teilweise destillieren, ohne eine eigentliche Zersetzung zu erleiden; der körnige oder harzige Satz, den man gelegentlich in Zylindern vorfindet, rührt von feinen Fe_2O_3 — oder Fe_3O_4 — Partikeln her, welche vom Dampf mitgerissen und durch die hohen Fraktionen des Öls zusammengeklebt werden.

A. K ü n k l e r und H. S c h w e d h o l m³²⁾ haben beobachtet, daß Mineralöle verschiedenster Herkunft (russische, amerikanische, deutsche) mit rohem oder raffiniertem Rüböl, Knochen-, Olivenöl u. dgl. zusammengemischt und mit Sand oder gepulvertem Bimsstein verrieben, an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur verharzen; da das Verharzen ohne Gewichtszunahme vor sich geht, so meinen K. und S., daß dieser Umwandlung nicht eine Absorption des Luftsauerstoffs, d. h. eine Oxydation, sondern eine Polymerisation zugrunde liege.

Die Oxydation der Naphthene durch Luftsauerstoff bei erhöhter Temperatur (etwa 150°) in Gegenwart von Alkalien als Katalysatoren bildet den Gegenstand mehrerer Veröffentlichungen von K. C h a r i t s c h k o f f³³⁾. Neben geringeren Mengen gewöhnlicher Naphthensäuren entstehen dabei hauptsächlich Säuren, welche von diesen ganz verschieden sind und sich durch folgende Eigenschaften charakterisieren. Das spez. Gew. ist größer als 1; die Säuren sind in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, C_6H_6 und CS_2 leicht, in Petroläther und Benzin sehr wenig löslich; sie geben die L e g a l s c h e Ketonreaktion, reduzieren in Gegenwart von Ätzkali ammoniakalische Silberlösung, beim Kochen auch die F e h l i n g s c h e Lösung (unter Ausscheidung von Kohle), reagieren aber weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin oder Semicarbazid, werden durch HNO_3 (spez. Gew. 1,5) nitriert, geben Ester mit Essigsäureanhydrid; die alkalischen Salze sind in Wasser löslich, die übrigen nicht; die Kupfersalze unterscheiden sich von den Cu-Salzen der Naphthensäuren durch ihre Unlöslichkeit in Benzin; durch konzentrierte Alkalien werden die Säuren schon in der Kälte unter Ausscheidung von Kohle zersetzt; da sie sich auch sonst unter Harzbildung leicht zersetzen, schlägt für sie C h a r i t s c h k o f f den Namen „Asphaltogensäuren“ vor; auch der Name „Polynaphthensäuren“ wird in Vorschlag gebracht, da sie nach C h a r i t s c h k o f f s Auffassung durch Oxydation je zweier Moleküle Naphthens gebildet werden. Die Chloranhydride der Säuren zersetzen sich leicht zu Kohlenwasserstoffchlorüren, welche ihrerseits unter Abspaltung von HCl in terpenartige Körper übergehen. Es wurde auch speziell die Säure untersucht, welche durch Oxydation der Fraktion

³¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1908, 308.

³²⁾ Seifensiederztg. 35, 341; Chem. Zentralbl. 1908, I, 1859.

³³⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1908, 1413 u. 1757; Neftjanoje Dželo 1908, Nr. 23; Wjestnik jirowich Westschestw 1908, 118; diese Z. 21, 1155 (1908).

²⁸⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1904, 881.

²⁹⁾ Trudi 1908, Nr. 5.

³⁰⁾ J. Am. Chem. Soc. 30, 902 (1908); diese Z. 21, 602 (1908).

169—172° (entsprechend dem Dekanaphthen) erhalten worden war. Leider sind die quantitativen Angaben so mangelhaft und zum Teil einander so widersprechend, daß den theoretischen Schlußfolgerungen des Verf. fester Boden ganz fehlt. Ohne dafür irgendwelche Beweise zu erbringen, betrachtet er die aus der genannten Fraktion erhaltene Säure (spez. Gew. 1,2) als ein reines chemisches Individuum; merkwürdigerweise wird ihr in jeder der drei zitierten Publikationen eine andere Formelzugeschrieben: bald $C_{24}H_{20}O_4$, bald $C_{20}H_{25}O_5$ ($H_{25}?$!), bald $C_{20}H_{25}O_4$; die Elementaranalyse (73,56% C und 7,96% H) und die Molekulargewichtsbestimmung (368) stimmen so ziemlich mit der Formel $C_{20}H_{24}O_4$. Aus der Tatsache, daß die Säure mit Essigsäureanhydrid einen Ester bildet, will Charitschkoff den Schluß ziehen, daß wir es hier mit einer Oxysäure zu tun haben, und zwar spricht er sie mit Bestimmtheit als eine zweiatomige, zweibasische Säure an, obwohl diese Auffassung weder mit der Formel $C_{20}H_{24}O_4$ vereinbar ist, noch in den von Charitschkoff gefundenen Zahlen für die Verseifung des Essigesters ($\frac{20,7}{17} \frac{24,2}{17}$ OH) oder für den CaO-Gehalt des Calciumsalzes (11,1% CaO statt 15,3%) irgendeine Stütze findet.

Vom mehr technischen Standpunkte aus wurde die Oxydation des Spindelöls durch Luft von Letschford³⁴⁾ untersucht. Das Öl wurde 75 Stunden lang im Thermostaten bei 95—98° erhitzt, dann mit Petroläther gefällt und der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und gewogen; sein Verhältnis zum angewandten Öl wird von Letschford als Säurekoeffizient des Öles bezeichnet. Für ein ungereinigtes Spindelöl wurde auf solche Weise nach dem Erhitzen ein Säurekoeffizient 0,56 gefunden; gereinigtes Spindelöl gab gar keinen Niederschlag, war jedoch eine Spur Ätzkali vorhanden, so stieg der Säurekoeffizient sofort auf 0,91. Auch Kresote wirken als Sauerstoffüberträger, freie Naphthensäuren — nicht, wohl aber ihre Salze.

Eine interessante Diskussion über den Ursprung der Naphthensäuren entwickelte sich zwischen F. Schultz und O. Aschan³⁵⁾. Finden sich die Säuren, die man bei der Reinigung der Erdöldestillate gewinnt und gewöhnlich als Naphthensäuren bezeichnet, schon im Rohöl vorgebildet, oder entstehen sie erst beim Prozesse der Reinigung? Auf Grund seiner Versuche mit Kerosindestillaten des galizischen Erdöls kommt Schultz zum Schlusse, daß diejenigen Säuren, die im Rohöl enthalten sind und bei der Destillation in die Rohdestillate übergehen, bei der Behandlung der letzteren mit konz. Schwefelsäure von dieser vollständig aufgelöst werden, und daß die sogen. Naphthensäuren, welche bei der Natronreinigung der mit H_2SO_4 vorbehandelten Destillate in die Natronlauge übergehen, nicht die ursprünglichen Erdölsäuren sind, sondern durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe durch H_2SO_4 neu entstehen. Der wichtigste Versuch von Schultz war folgender: Je 100 g eines Destillats verbrauchten bei der

Neutralisation vor der Säuerung 63 mg NaOH, nach der Reinigung mit 3 g konz. H_2SO_4 und gründlichem Auswaschen mit Wasser — 26 mg NaOH; andererseits verbrauchten 100 g desselben Destillats, welches zuerst von seinen organischen Säuren durch Auslaugen mit NaOH befreit, dann mit 3 g konz. H_2SO_4 behandelt und mit Wasser ausgewaschen worden war, auch 24 mg NaOH. Schultz schlägt daher vor, die im Erdöl enthaltenen Säuren als Petrolsäuren, die durch die Oxydation bei der Schwefelsäurebehandlung gebildeten als Naphthensäuren zu bezeichnen. Demgegenüber tritt Aschan mit der schwerwiegenden Bemerkung auf, daß eine Oxydation der Kohlenwasserstoffe mittels H_2SO_4 zu Carbonsäuren in der organischen Chemie sonst noch nie beobachtet wurde und deshalb recht unwahrscheinlich ist, die merkwürdigen von Schultz gefundenen Resultate müßten daher irgendeine andere Ursache haben. Ohne die von Schultz für galizisches Erdöl gefundenen Zahlen damit widerlegen zu wollen, möchte ich hier darauf hinweisen, daß die Verallgemeinerung seiner Resultate jedenfalls nicht zulässig ist, und daß z. B. in bezug auf das Erdöl von Baku Aschan unbedingt recht hat. Die in Baku seit Jahren gemachte Erfahrung, daß man an NaOH bedeutend sparen kann, falls man das Kerosindestillat vor der Säurereinigung mit NaOH auslaugt, diese Tatsache allein beweist schon, daß die Schultz'sche Annahme für dieses Erdöl nicht zutrifft, denn sonst müßte bei solcher Behandlung — wie Schultz für seine Versuche selbst ausführt — der Gesamtverbrauch an NaOH nicht kleiner, sondern bedeutend größer werden. Auch überzeugt man sich durch einen direkten Versuch, daß ein mit NaOH vorgelaugtes Kerosindestillat nach der Behandlung mit konz. oder selbst rauchender H_2SO_4 und gründlichem Auswaschen mit Wasser keine Naphthensäuren enthält. Schließlich erweisen sich die Säuren, die man direkt aus dem Kerosindestillat mit NaOH auslaugt, mit denjenigen, welche man durch Auslaugen des mit H_2SO_4 gereinigten Destillats erhält, als durchaus identisch. Was die Nomenklaturfrage betrifft, so wird man wohl auch darin eher Aschan beipflichten, der den Namen Naphthensäuren speziell für die Carboxylderivate der Naphthene, den Namen Petrolsäuren dagegen für alle Säuren des Erdöls überhaupt beibehalten will.

Eine eigenartige Auffassung der Naphthensäuren finden wir bei E. Pyhälä³⁶⁾. Nach ihm werden die im Rohdestillate vorhandenen Säuren bei der H_2SO_4 -Behandlung sulfoniert und bleiben als Sulfosäuren im Destillate gelöst; wird das Destillat mit starker NaOH-Lauge behandelt, so werden wahrscheinlich Seifen der Oxynaphthensäuren gebildet (!); „wie es auch sein möge, so werden jedenfalls bei der Raffination nicht Natriumsalze der Naphthencarbonsäuren, sondern Salze der Sulfonaphthencarbonsäuren oder Oxynaphthencarbonsäuren gebildet“. Leider unterläßt es der Verf., seine Ansicht auf sonst übliche Weise — durch Analysenzahlen und charakteristische Reaktionen — zu bekräftigen, und da wir nicht einmal erfahren, wieviel Schwefel die gereinigten Naphthensäuren enthalten, werden wir wohl bis auf

³⁴⁾ Seifensiederztg. 1908, Nr. 42; Petroleum 4, 271.

³⁵⁾ Chem.-Ztg. 1908, 55, 596, 729, 772.

³⁶⁾ Petroleum 3, 1313.

weiteres bei der allgemeinen Auffassung der Naphthensäuren als Naphthencarbonsäuren bleiben dürfen.

F. Schwarz und J. Marcusson machen uns mit einigen Eigenschaften der sonst noch wenig untersuchten organischen Säuren aus den Schmieröledestillaten bekannt³⁷⁾. Das aus einem russischen Schmieröl isolierte Säuregemisch war dickölig, fadenziehend, braunschwarz und nach Naphthensäuren riechend; Verseifungszahl 118,3; Jodzahl nach Waller 5,5, nach Wijs 21,8. Die Säuren aus galizischem und rumänischem Schmieröle waren weichharzartig und hatten Verseifungszahl 87,6 und 157,4 und Jodzahl (nach Waller) 30,7 und 4,0. Alle diese Säuren lösten sich im Petroläther klar auf und zeigten starke Schwefelreaktion.

III. Fabrikation.

Destillation. Ein Destillationsverfahren von W. Köhn wird von Th. Rosenthal sehr günstig (leider aber zu schematisch) besprochen³⁸⁾. Die zu destillierende Flüssigkeit wird mittels einer starken Druckpumpe durch ein langes Rohrsystem getrieben, in welchem sie bis zur gewünschten Temperatur erhitzt wird; das Rohrsystem endet in einer Spritzkappe oder Brause, durch die die Flüssigkeit fein verteilt in einen Expansionsraum austritt, der unter vermindertem Drucke steht, wobei sofort eine Verdampfung aller verdampfbareren Teile eintritt; der nicht destillierte Rückstand fließt unten ab. Als Vorteile dieses Verfahrens (welches übrigens, soviel aus der Rosenthalschen Beschreibung zu ersehen ist, mit den älteren Verfahren von Adiassewitsch, Dworkowitz, Seidenschur u. a. große Ähnlichkeit zeigt) werden erwähnt: keine oder nur geringe Zersetzung der Flüssigkeit; Sauberkeit, Sicherheit und Einfachheit des Betriebes; große Leistungsfähigkeit des Apparates und schließlich die Möglichkeit, wasserhaltige Öle ohne jede Schwierigkeit zu destillieren. Leider ist aus dem Rosenthalschen Artikel nicht zu ersehen, ob diese Vorteile dem Verfahren auf Grund praktischer Prüfungen oder nur a priori nachgerühmt werden. — Steinkopf berichtet über seine interessanten Versuche der kombinierten Dampf- und Vakuumdestillation³⁹⁾. Bekanntlich findet das Vakuum bei der Destillation der Mineralöle eine breite Anwendung in der Praxis; man begnügt sich aber dabei im allgemeinen mit sehr geringen Druckdepressionen, welche an und für sich die Siedetemperatur der Flüssigkeit nur ganz unbedeutend erniedrigen können. Steinkopf dagegen destilliert mit Dampf in sehr hohem Vakuum; auf solche Weise gelang es ihm, Toluol bei 27,5° (27 mm Hg), Anilin bei 23° (20 mm Hg), Nitrobenzol bei 22,5° (19 mm Hg) überzudestillieren. Ein anonymes Korrespondent der „Chem.-Ztg.“ bestätigt die Angaben Steinkopfs auch für den Großbetrieb⁴⁰⁾ und macht auf einen Umstand aufmerksam, welcher für das Gelingen des Verfahrens ausschlaggebend ist: man muß für eine

sehr gute Kühlung sorgen, da sonst ein gutes Vakuum im Destillierkessel nicht zu erreichen ist; unter Einhaltung dieser Bedingung war es möglich, täglich mehrere Tonnen Öl im Vakuum von 26 Zoll Hg zu destillieren.

Die großen Vorzüge des Vakuums und die Bedeutung der Dampfdestillation werden auch von E. Graefe betont⁴¹⁾. Eine an diesen Artikel sich anknüpfende Polemik zwischen Graefe und dem Verfasser dieser Zeilen über die Rolle des Dampfes bei der Dampfdestillation ist noch nicht abgeschlossen⁴²⁾ und mag daher hier übergangen werden.

In einem Artikel über prinzipielle Fehler bei der Fabrikation des Petroleums und der Mineralöle in Rumänien⁴³⁾ weist Wischin darauf hin, daß die in rumänischen Erdölen in verhältnismäßig großen Mengen enthaltenen und bei der Fabrikation möglichst zu entfernenden aromatischen Kohlenwasserstoffe durch gewöhnliche Dephlegmation sich schlecht ausscheiden lassen, da sie dieselben Siedepunkte wie die entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe haben. Die Dephlegmation müsse daher in diesem Falle nicht durch fraktionierte Kondensation, sondern durch Reibung an scharfkantigen Körpern geschehen. Ein neuer, vom Verf. patentierter Dephlegmator, in welchem eine kombinierte Dephlegmation durch Expansion der Dämpfe und durch Reibung vor sich geht, soll in Rumänien bereits auf mehreren Fabriken sehr gute Resultate ergeben haben.

Die Patente von W. und F. Wells⁴⁴⁾: Destillation unter Siedepunkt mittels eines Stroms eines gleich heißen, permanenten Gases, und von J. Noad und E. Townsend⁴⁵⁾: Destillation mit Luft statt Dampf, mögen hier nur erwähnt werden, da ihnen kaum ein praktischer Wert beizulegen ist.

Den Craking-Prozeß bei der Verarbeitung rumänischen Erdöls bespricht G. Krämer⁴⁶⁾ und kommt zum Schlusse, daß er auch hier unwirtschaftlich ist, weil neben großen Mengen von Gasen beträchtliche Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe entstehen, welche bei der nachfolgenden Reinigung mit Schwefelsäure fast sämtlich wieder verharzt werden.

Reinigung. Die Reihe organischer Flüssigkeiten (Amylalkohol, Aceton, Petroläther usw.), welche zur Reinigung von Erdölen und Erdölprodukten in Vorschlag gebracht wurden, hat sich durch eine weitere Gruppe bereichert: die von Koettwitz patentierten⁴⁷⁾ Ester der Essigsäure; speziell soll sich zu diesem Zwecke der Äthylester eignen. Als Vorteile dieses Reinigungsmittels werden gerühmt: chemische Homogenität, niedriger Siedepunkt (77°) und als Folge davon kleine Verluste, da das Abtreiben des Esters vom Öl und vom ungelösten Rückstande ohne Dampf durchblasen möglich ist (?); vollständige Fällung des Asphalts und zwar nur dieses, während durch Benzin nicht alles

³⁷⁾ Chem. Revue 1908, 165; diese Z. 21, 2384 (1908).

³⁸⁾ Petroleum 3, 337.

³⁹⁾ Chem.-Ztg. 1908, 517; diese Z. 21, 1607 (1908).

⁴⁰⁾ Chem.-Ztg. 1908, 1083.

⁴¹⁾ Petroleum 3, Nr. 21.

⁴²⁾ Petroleum 4, Nr. 5.

⁴³⁾ Moniteur Pétr. 1908, Nr. 24

⁴⁴⁾ Chem.-Ztg. 1908, Nr. 12.

⁴⁵⁾ Petroleum 3, 761.

⁴⁶⁾ Petroleum 3, 894.

⁴⁷⁾ D. R. P. 191 839; diese Z. 21, 604 (1908).

Asphalt, durch Amylalkohol dagegen viel Zylinderöl mitgefällt wird.

H. G u t t m a n n schlägt vor⁴⁸⁾, Benzin und Kerosin mit hochgradigem, denaturiertem Spiritus zu waschen; nach 3 Minuten langem Mischen bildet sich zwischen Öl und Alkohol eine Emulsions-schicht, welche „die höher siedenden Anteile“ in sich gelöst enthalten soll.

Ein ganz eigenartiges Reinigungsmittel wird von L. E d e l e a n u in Vorschlag gebracht⁴⁹⁾; verflüssigte schweflige Säure. Diese soll alle harzartigen, sauren und dgl. Substanzen in sich aufnehmen, dagegen die eigentlichen Petrolkohlenwasserstoffe (Naphthene und Paraffine) nur in kleinen Mengen lösen. Der Gedanke E d e l e a n u s ist gewiß geistreich und verlockend, seiner technischen Durchführung stehen aber so viele Schwierigkeiten entgegen (man denke nur an den Siedepunkt der schwefligen Säure: -8°), daß man seinen praktischen Wert gar nicht beurteilen kann, bevor nicht Versuche in größerem Maßstabe durchgeführt werden.

Die zunehmende Bedeutung der sogen. Bleicherden (Fullererden) für die Entfärbung verschiedener Erdölprodukte hat auch in der Literatur ihren Ausdruck gefunden; es sind in der letzten Zeit mehrere diesbezügliche Publikationen erschienen. Trotzdem aber bleibt noch der Entfärbungsprozeß sowohl in seiner theoretischen Grundlage wie in der praktischen Ausführung nicht genügend aufgeklärt, auch sind die Ansichten verschiedener Autoren über die wesentlichsten Punkte nicht nur geteilt, sondern oft diametral entgegengesetzt.

Was die Theorie betrifft, so stehen hier bekanntlich zwei Grundauffassungen gegeneinander: die physikalische und die chemische. Zur Stütze der ersteren führt neuerdings E. G r a e f e⁵⁰⁾ folgende zwei Argumente an: erstens, daß es möglich ist, die vom Entfärber aufgenommenen Farbstoffe demselben durch Extraktion wieder zu entziehen; zweitens, daß man mitunter mit chemisch durchaus verschiedenen Entfärbern die gleiche Wirkung erhält. Demgegenüber weist A. L ö b auf folgende Umstände hin⁵¹⁾: In vielen Fällen erweist sich das Öl, welches man aus dem in Arbeit gewesenen Entfärbungspulver durch Extraktion wiedergewinnt, immer noch viel heller, als das ursprüngliche Rohöl; wird dann die extrahierte Erde mit Alkohol behandelt, so erhält man einen sehr dunklen Extrakt, welcher nach dem Abdestillieren des Alkohols einen im Öl wieder löslichen Farbstoff hinterläßt; dem Rohöl dagegen wird vom Alkohol kein Farbstoff entzogen. Aus diesen Beobachtungen (ähnliche wurden übrigens schon früher von H o l d e und E i c k m a n n beschrieben⁵²⁾) will L ö b den Schluß ziehen, daß die Bleicherde den Farbstoff nicht einfach adsorbiert, sondern ihn dabei auch chemisch verändert. Als weitere Argumente zur Stütze der chemischen Theorie der Entfärbung führt er noch die Tatsachen an, daß es einerseits viele Silicate gibt, welche trotz ihrer Por-

sität und großer Oberfläche nicht oder nur wenig entfärben, andererseits aber dasselbe Pulver gegen verschiedene Öle sich oft ganz verschieden verhält.

Als zwingend kann weder die Beweisführung G r a e f e s, noch diejenige von L ö b anerkannt werden. Die bei der Untersuchung des Färbeverganges mit organischen Farbstoffen zutage geförderten Tatsachen lassen vielmehr die beiden Wirkungsweisen der Entfärbungserden — die physikalische wie die chemische — als möglich erscheinen. Denn einerseits zeigen die Versuche H. F r e u n d l i c h s⁵³⁾, daß die von L ö b an erster Stelle beschriebene Erscheinung nicht nur durch chemische Änderung des Farbstoffes, sondern auch dadurch erklärt werden kann, daß die Fullererde den Farbstoff aus der Alkohollösung schwächer als aus der Öllösung adsorbiert (was wiederum mit der Verschiedenheit der Oberflächenspannungen in Zusammenhang steht). Andererseits aber haben sowohl F r e u n d l i c h an Kohle⁵⁴⁾ wie S u i d a an verschiedenen Silicaten⁵⁵⁾ nachgewiesen, daß die Adsorption von basischen Farbstoffen (Fuchsin u. dgl.) durch diese Stoffe von einer Spaltung des Farbstoffsalzes in Base und Säure begleitet wird, wobei Kohle und Silicate auf sich nur die Base fixieren. Die Entscheidung der Frage, ob der Entfärbungsprozeß der Erdölprodukte durch Bleicherden ein rein physikalischer oder wesentlich ein chemischer Vorgang ist, kann somit zurzeit um so weniger getroffen werden, als man über die Natur der Erdölfarbstoffe überhaupt noch gar nichts weiß. Zugunsten der Annahme einer chemischen Mitwirkung seien noch die Versuche J. T. P o r t e r s genannt, welcher fand⁵⁶⁾, daß die Vorbehandlung verschiedener Bleicherden mit Säuren und Alkalien die entfärbende Wirkung der Erde bald wesentlich verbessert, bald verschlechtert oder auch ganz wirkungslos bleibt.

Eine wegen ihrer praktischen Wichtigkeit viel umstrittene Frage ist die, in welchem Zustande die Bleicherden die größte entfärbende Kraft entfalten: frisch (d. h. nur vom hygroskopischen Wasser befreit) oder geglüht (geröstet)? Während G r a e f e angibt⁵⁷⁾, daß in seinen Versuchen die Wirksamkeit der amerikanischen Erden durch Rösten um 37%, die der deutschen sogar um 72% zugenommen hat, behauptet A. S c h o l z⁵⁸⁾ im Gegenteil, daß alle von ihm untersuchten amerikanischen, englischen, deutschen und galizischen Bleicherden mit fortschreitender Röstung einen ganz beträchtlichen Rückgang ihrer Entfärbungskraft erlitten. Eine starke Abnahme der Entfärbungskraft nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Rösten bei Rotglut beobachtete auch P o r t e r (l. c.); ein mäßiges Erhitzen bei 140° hatte dagegen eher einen günstigen Einfluß. L ö b (l. c.) macht mit Recht darauf aufmerksam, daß man beim Vergleichen der frischen und geglühten Erden nicht gleiche Gewichtsmengen dieser und jener heranziehen, sondern auch den durch das Entweichen von Wasser verursachten Gewichtsverlust in Betracht nehmen muß; tut man

⁴⁸⁾ D. R. P. 202 776; diese Z. **21**, 2521 (1908).

⁴⁹⁾ Petroleum Review 1908, Nr. 435.

⁵⁰⁾ Petroleum **3**, 292.

⁵¹⁾ Chem. Revue 1908, 80.

⁵²⁾ Petroleum **2**, Nr. 24.

⁵³⁾ Z. physikal. Chem. **57**, 385 (1906).

⁵⁴⁾ ibid. **59**, 284 (1907).

⁵⁵⁾ Monatshefte f. Chemie 1904, 1107.

⁵⁶⁾ Chem. Revue 1908, Nr. 10 u. 11.

⁵⁷⁾ Diese Z. **21**, 2190 (1908); Petroleum **3**, 438.

⁵⁸⁾ ibid. S. 437.

dies, so ergibt sich nach seinen Versuchen immer eine Abnahme der Entfärbungsstoffe durch das Glühen. Es ist wohl möglich, daß die so stark divergierenden Angaben verschiedener Autoren davon herrühren, daß die Natur des Entfärbungsprozesses bei verschiedenen Bleicherden und verschiedenen Ölen nicht dieselbe ist. Dort nämlich, wo die Wirkung ausschließlich oder vorwiegend physikalischer Natur ist, wird die Röstung, wie Graefe bemerkt, infolge der vergrößerten Porosität der Erde die bleichende Kraft erhöhen; in den Fällen dagegen, in welchen die chemische Wirkung vorherrscht, muß sie infolge der Austreibung des chemisch gebundenen Wassers gewiß nachteilig wirken. So hat denn Suida (l. c.) bei der Untersuchung einer großen Anzahl von Silicaten gefunden, daß basische Farbstoffe nur von denjenigen adsorbiert werden, welche chemisch gebundenes Wasser enthalten und daß auch diesen die Entfärbungsfähigkeit nach Ausglühen völlig verloren geht; dagegen behält die sogen. „gewachsene“ Tonerde von H. Wislicenus (s. u.) ihre adsorbierende Kraft auch nach starkem Glühen unvermindert. Uneinig ist man auch über die Temperatur, bei welcher die Behandlung mit Bleicherde die besten Resultate geben soll: Löb und Scholz geben z. B. als die günstigste Temperatur für Paraffinentfärbung 140—150° an, Graefe dagegen empfiehlt, nicht über 100° zu gehen. Schließlich sei noch auf die Meinungsverschiedenheit der zitierten Autoren betr. den relativen Wert der Bleicherden verschiedener Provenienz hingewiesen.

In das Kapitel der Entfärbung fällt auch das Verfahren von H. Wislicenus und H. Bucherer⁵⁹⁾, welche sich dazu der sogen. „gewachsenen“ Tonerde bedienen. Mit diesem Namen bezeichnete Wislicenus ein Tonerdehydrat, welches aus Aluminiumgries unter der katalytischen Einwirkung von kleinen Mengen Aluminiumamalgam sich bildet und eine außerordentlich feinfaserige und voluminöse Substanz von enormer Oberfläche und dementsprechend sehr großer Adsorptionskraft vorstellt⁶⁰⁾. Nach den Angaben des Patents soll schwarzes, dickflüssiges Rohpetroleum, mit etwas Petroläther verdünnt, durch das genannte Präparat völlig entfärbt und desodoriert werden.

Verschiedenes. Der interessante Artikel D. Holdes über Konsistenzfette⁶¹⁾ wird wohl den meisten Lesern dieser Z. bekannt sein und braucht daher nicht referiert zu werden.

Sogen. „wasserlösliche“ Öle erhält F. Klever⁶²⁾ aus schweren Mineralölen durch Zusatz von ölsaurem Alkali und hochsiedenden Alkoholen; will man von niedriger siedenden Ölen ausgehen, so ist das ölsaure Alkali durch Ricinusölsäureseife zu ersetzen. V. d. Ploegg bereitet⁶³⁾ wasserlösliche Öle mit Hilfe von Pyridin- und Chinolinbasen

oder auch Alkaloiden, Kösters⁶⁴⁾ mit Hilfe von Amiden oder Aniliden der höheren Fettsäuren.

Das Festwerden von Petroleum erzielt G. Hagemann⁶⁵⁾ durch Zumischen von Anilin oder anderen aromatischen Basen und darauf (unter Erwärmen und ständigem Rühren) von Formaldehydlösung.

G. Stolzenwald ließ sich folgendes Verfahren zur Verarbeitung des sogen. sauren Goudrons der Ölsreinigung patentieren⁶⁶⁾: Durch Erhitzen bei 240° tritt eine Scheidung des im Goudron enthaltenen Öls von Harzen, welche verkoken, ein und von Schwefelsäure, welche z. T. zu SO₂ reduziert wird. Der Prozeß soll in Vertikalrohren geschehen und kontinuierlich geleitet werden, so daß man von unten das verflüssigte Goudron zuführt, während am oberen Ende Öl, Schwefelsäure, Koks und SO₂ austreten.

J. Gruszkiewicz schlägt vor⁶⁷⁾, Rohöl zur Fabrikation von Ruß zu verwenden; aus 100 kg Rohöl soll man durch unvollständige Verbrennung ca. 25 kg Ruß und 40 kg Petrolkoks gewinnen. Ob aber unvollständige Verbrennung von Rohöl gute Sorten Ruß ergeben würde? Eine Verunreinigung mit öligen Kondensaten wird schwer zu umgehen sein.

E. Pyhälä berichtet über die gegenwärtige fabrikmäßige Verarbeitung der Laugenabfälle der Petroleumraffinerien in Baku⁶⁸⁾ und über die praktische Bedeutung der Naphthensäuren und ihrer Metallsalze⁶⁹⁾, Ph. Porges über die Kühlanlagen für die Paraffinfabrikation⁷⁰⁾, Breth über das Naßschwitzverfahren⁷¹⁾, L. G. über die Fabrikation von Vaselineölen in Baku⁷²⁾.

IV. Untersuchungsmethoden.

Ein neues Reagens zur qualitativen Unterscheidung der Mineralöle von vegetabilischen und animalischen Ölen hat F. Schultz in der technischen Pikrinsäure aufgefunden⁷³⁾; diese (nicht aber chemisch reine Pikrinsäure), in Benzin gelöst, gibt mit Mineral- (und auch Harz-)ölen eine schöne kirsch- bis blutrote Färbung. Auf diese Weise soll es nach Schultz noch möglich sein, einen Zusatz von 1% eines Mineralöls im vegetabilischen oder animalischen Öl zu entdecken. Nach Charitschkoff⁷⁴⁾ ist die Empfindlichkeit der Schultzschen Reaktion etwas kleiner; der Zusatz von 5% Vaselineöl im Holzöl war noch leicht, dagegen ein solcher von 1—2% nicht mehr nachweisbar. Derselbe Autor, zusammen mit Golubintzew, fand weiter⁷⁵⁾, daß mit rauchender Schwefelsäure in der Wärme gereinigtes Vaselineöl mit Pikrinsäure nicht reagiert; sie halten es daher für wahrscheinlich, daß die Reaktion nicht von Naph-

⁶⁴⁾ N.-A. Ver. St. P. 875 667.

⁶⁵⁾ D. R. P. 199 169.

⁶⁶⁾ Chem.-Ztg. 1908, 1017.

⁶⁷⁾ Nafta 1908, 108.

⁶⁸⁾ Petroleum 3, 571.

⁶⁹⁾ ibid. 3, 1313.

⁷⁰⁾ ibid. 4, 83.

⁷¹⁾ Seifensiederztg. 1908, Nr. 18—20; Petroleum 4, 86.

⁷²⁾ Revue du pétrole 1, Nr. 16.

⁷³⁾ Chem.-Ztg. 1908, 345.

⁷⁴⁾ Neftjanoje Djelo 1908, Nr. 9.

⁵⁹⁾ D. R. P. 202 166.

⁶⁰⁾ Näheres über gewachsene Tonerde vgl. diese Z. 18, 801 (1907) und „Abhandl. zur Kolloidchemie“ 11, (1908); ferner diese Z. 20, 1676 (1907).

⁶¹⁾ Diese Z. 21, 2138 (1908).

⁶²⁾ D. R. P. 174 906 u. 204 906; diese Z. 20, 162 (1907) u. 22, 461 (1909).

⁶³⁾ N.-A. Ver. St. P. 875 657.

thenen, sondern von bi- und polycyclischen Kohlenwasserstoffen herrührt.

Die oben beschriebene Formolitreaktion von Nastjukoff und die Ozonreaktion von Molinari werden von den Verff. auch als Untersuchungsmethoden für die Erdölprodukte in Vorschlag gebracht. Vielleicht wird in dieser Richtung auch die Wasserstoffreaktion von S. Fokin⁷⁶⁾ gute Dienste erweisen; nach den Untersuchungen dieses Autors wird Wasserstoff in Gegenwart von sogen. molekularem Platin von allen aliphatischen Doppelbindungen quantitativ addiert, von den aromatischen und alicyclischen Verbindungen dagegen gar nicht gebunden. Die auf 1 g Substanz absorbierten ccm H (bei 0° und 760 mm Hg gemessen) bezeichnet Fokin als die Wasserstoffzahl der Verbindung und findet theoretische H-Zahlen auch in denjenigen Fällen, in welchen die Bestimmung der Jodzahl versagt.

R. Kießling hat seine Verharzungsprobe für Schmieröle weiter ausgearbeitet⁷⁷⁾ und schreibt folgende Untersuchungsweise vor. Zur Harzbestimmung werden 50 g Öl mit 50 ccm einer wässrig-alkoholischen Natronlösung (aus 50 Gew. Teilen Alkohol + 50 Gew.-Teilen 7,5% NaOH), auf 80° erwärmt, 5 Minuten lang geschüttelt und die Harze aus der mit Salzsäure angesäuerten Lauge durch zweimaliges Ausschütteln mit je 50 ccm Benzol extrahiert; die Bestimmung der koksartigen (?) Teile geschieht durch Fällung des Öls mit 500 ccm leichten Benzins. Beide Bestimmungen werden dann nach 50stündigem Erhitzen des Öls bei 150° und 250° wiederholt. Ein russisches Maschinenöl vom spez. Gew. 0,908 und Flammpunkt 215° (Brenken) ergab ursprünglich 0,210% Harz, nach 50stündigem Erhitzen bei 150°—0,637% Harz und 0,306% Koks; in einem pennsylvanischen Zylinderöl (Spez. Gew. 0,890; Flammpunkt 305°) fand Kießling ursprünglich 0,023% Harz, nach Erhitzen: 0,185% Harz und 0,020% Koks. Auch andere pennsylvanische Öle ergaben bei der Verharzungsprobe bessere Resultate als die russischen und besonders als die texasischen.

Eine hübsche Methode zur Unterscheidung des Erdölpechs (Destillationsrückstandes) von Naturasphalten beschreiben J. Marcusson und Eickmann⁷⁸⁾. 10 g Pech werden in 15 ccm Benzol gelöst und mit 200 ccm Benzin (bis 80° siedend) versetzt, filtriert, das Filtrat mit Schwefelsäure gereinigt und das Benzin abdestilliert. Während nun dabei im Falle, daß ein Naturasphalt vorlag, ein bei 20° noch fließendes Öl zurückbleibt, ist der Rückstand vom Erdölpech infolge hohen Paraffingehalts salbenartig.

Ein einfaches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Wasserstoff in Erdölen und Erdölprodukten schlägt Lidoff vor⁷⁹⁾. Das Verfahren basiert auf Zersetzung der Substanz durch Glühen mit Magnesiumpulver und direkter Volummessung des dabei frei werdenden Wasserstoffs.

Bei der Untersuchung der Benzine mittels fraktionierter Destillation kann man nach Kießling⁸⁰⁾ die Abweichungen des Atmosphärendrucks vom Normaldrucke, welche ± 5 mm Hg nicht übersteigen, vernachlässigen; sind die Abweichungen größer, so müssen die Grenzen der Fraktionen um so viel verschoben werden, um wieviel Grade das Wasser bei gegebenem Drucke oberhalb oder unterhalb 100° siedet.

F. Schultz beschreibt⁸¹⁾ ein für laufende Kontrolle ganz bequemes Schnellviscosimeter: eine 18—20 cm lange, mit einer empirischen Skala versehene Pipette; das Öl fließt aus der Pipette anfangs in einem ununterbrochenen Strahle aus; sobald aber sein Niveau bis zum gewissen Punkte gesunken ist, zerfällt der Strahl in einzelne Tropfen; dieser Punkt der Skala gibt das Maß für die Viscosität. Für Öle, deren Viscosität $E_{20} = 30$ nicht übersteigt, soll der Methodenfehler nicht mehr als 0,5 betragen; bei Ölen mit größerer Viscosität wird der Einfluß der Temperatur zu groß.

Ein einfacher Dephlegmator für Naphthafraktionierungen, in Form des äußeren Mantels eines Liebig'schen Kühlers und mit Füllung aus Bleischrot, wird von V. Herr mit Erfolg benutzt⁸²⁾.

Einen Martens-Pensky'schen Apparat mit elektrischer Heizung hat D. Hold e konstruiert⁸³⁾.

Eine Modifikation des Kraemer-Sarnowschen Apparats zur Bestimmung des Erweichungspunktes von Asphalten und Pechen, wobei der erweichte Asphalt statt des Quecksilbers durch Wasserdampf fortgedrängt wird, schlägt S. Thieberger vor⁸⁴⁾.

Der Aufsatz von R. Kießling über die Wertbestimmung der Leuchterdöle⁸⁵⁾ ist in wenigen Worten schwer zu referieren, es sei daher auf das Referat in dieser Z. verwiesen.

Über die Bestimmung des osmotischen Druckes.

Von Dr. J. KÖNIG und Dr. J. HASENBÄUMER.

Mitteilung der Landw. Versuchsstation Münster i. W.

(Eingeg. 25.3. 1909.)

(Schluß von S. 1018.)

Um die Brauchbarkeit des neuen osmotischen Verfahrens für die Bestimmung des Molekulargewichts noch weiter darzutun, haben wir dasselbe auch noch bei verschiedenen Zucker- und Dextrinarten geprüft. Die Stachyose, der bald die Molekularformel $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 3 H_2O$, bald $C_{36}H_{62}O_{31} \cdot 7 H_2O$ zugeschrieben wird, verdanken wir der Güte des Herrn Prof. Dr. E. Schulze in Zürich, der sie zuerst aus den Wurzeln der

⁸⁰⁾ Chem.-Ztg. 1908, 695.

⁸¹⁾ Chem.-Ztg. 1908, Nr. 75.

⁸²⁾ Chem.-Ztg. 1908, Nr. 13; diese Z. 21, 1662 (1908).

⁸³⁾ Petroleum 4, 14.

⁸⁴⁾ ibid. 3, 896.

⁸⁵⁾ Chem. Revue 1908, 212; diese Z. 22, 409 (1909).

⁷⁵⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1908, 1140.

⁷⁶⁾ ibid. S. 700.

⁷⁷⁾ Chem.-Ztg. 1908, 938.

⁷⁸⁾ Chem.-Ztg. 1908, 965.

⁷⁹⁾ Neftjanoje Djelo 1908, Nr. 24.