

noch bei sehr tiefen Temperaturen abspielen können; daß Mechanismus und Endprodukte bei Licht- und Dunkelreaktion verschieden sein können, daß beide ihre spezifischen Katalysatoren haben, photochemische Gleichgewichte also katalytisch verschoben, die Energieaufspeicherung demnach durch Katalysatoren vergrößert werden können. Alle diese Tatsachen lassen eine baldige Ära photochemischer Industrie voraussagen; für eine solche durch geeigneten photochemischen Unterricht den Boden vorzubereiten scheint mir eine hohe Pflicht.

[A. 115.]

## Chemie und Technologie des Erdöls im Jahre 1909.

Von L. GURWITSCH-St. Petersburg.

(Eingeg. d. 28./4. 1910.)

### I. Erdöl.

Einen wichtigen Beitrag zur Kenntnis der erdölbildenden Prozesse verdanken wir wiederum C. Engler. In Anlehnung an ältere Arbeiten von G. Kraemer<sup>1)</sup>, F. Heusler<sup>2)</sup> und insbesondere von O. Aschan<sup>3)</sup>, untersuchte Engler<sup>4)</sup>, in Gemeinschaft mit seinen Schülern, die Kondensation von Amylen und Hexylen sowohl unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid, wie auch durch einfache Erhitzung unter Druck. Bei der ersten Behandlungsweise entstanden hochsiedende, schmieröhlähnliche Stoffe und leichte Öle, welche bei der Destillation hauptsächlich Paraffinkohlenwasserstoffe ergaben; Naphthene konnten direkt auf diese Weise nicht erhalten werden. Wohl aber bilden sie sich, neben Paraffinen und Schmierölen, bei der Druckerhitzung von Amylen oder Hexylen, wie auch bei der Druckerhitzung von Schmierölen. Da die Druckhitze die Bildung von Napthenen begünstigt, hält es Engler für wahrscheinlich, daß die paraffinischen Erdöle des pennsylvanischen Typus durch langsamen Abbau, die naphthenreichen Erdöle des Bakutypus unter stärkerer Temperatursteigerung, also unter gewaltsameren Störungen, sich gebildet haben.

Einen neuen Beweis zugunsten des animalischen Ursprunges von Erdöl bringt A. Guiselin<sup>5)</sup>. Er unterwarf trockener Destillation bituminöse Schiefer aus Allier; da diese Schiefer reich an N und P sind und massenhafte Abdrücke von Fischen und Muscheln zeigen, kann ihr animalischer Ursprung als sicher angesehen werden. Nun wurden bei dieser Destillation Fraktionen erhalten, deren Dichtesiedekurven (nach vorangegangener Reinigung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) die größte Ähnlichkeit mit den Destillaten des pennsylvanischen Erdöls zeigten. Auch wurde in den Destillationsrückständen 2–5% Paraffin gefunden.

<sup>1)</sup> Berl. Berichte **36**, 647; Chem.-Ztg. **54**, 1907.

<sup>2)</sup> Diese Z. **9**, 288 u. 318 (1896).

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. **324**, 1.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte **42**, 4610 (1909); Chem.-Ztg. 1910, 52; Engler u. Routala, Berl. Berichte **42**, 4613 u. 4620 (1909).

<sup>5)</sup> Rev. du pétrole 1909, 220.

Gegen die organische und zugunsten der Mendelejew'schen Carbidtheorie will G. Bekker<sup>6)</sup> den Umstand verwerten, daß in der Nähe aller großen amerikanischen Ölfelder die Magnetnadel starke Abweichungen zeigt. Demgegenüber bemerkt B. Leinweber<sup>7)</sup>, daß solche Magnetstörungen schon durch große Eisenmassen der Bohrlochrohren erklärt werden können.

Eine der wichtigsten Stützen der organischen Erdölbildungstheorie — optische Aktivität — sucht Chardin<sup>8)</sup> durch die Bemerkung zu erschüttern, daß das primäre „anorganische“ Erdöl gar nicht optisch aktiv zu sein brauchte, sondern erst auf seinen Wanderungen vegetabilische und animalische optisch aktive Stoffe in sich aufnehmen könnte. Wie man sieht, steht und fällt dieses Argument (welchem übrigens sich auch Rakusin<sup>9)</sup> angeschlossen hat) mit der Migrationshypothese des Erdöls; wenn man aber diese auch nicht zu schroff, wie es z. B. Höfer tat, ablehnt, so wird man sie doch wohl kaum auf alle oder auch nur auf die meisten optisch aktiven Erdölen beziehen können, so daß in den meisten Fällen Chardins Erklärung versagen wird.

In mehreren Publikationen berührt M. Rakusin<sup>9)</sup> verschiedene Fragen der Erdölbildungstheorie. Der Wert seiner „mathematischen“ Behandlungsweise mancher dieser Fragen wurde bereits in unserem vorjährigen Berichte in Zweifel gezogen; die abfällige Kritik, welche die Rakusin'schen „Grundgleichungen der physiko-chemischen Geologie der Erdöle“ seitens Ubbelohde<sup>10)</sup> erfahren haben, erscheint daher dem Berichterstatter in allen Punkten zutreffend. Es sind eben zum Teil ganz falsche, zum Teil überhaupt gar keine Gleichungen; was soll z. B. die „Färbungsgleichung“  $K = 1/n$  bedeuten, aus welcher die „große Mannigfaltigkeit der Erdöle in der Natur sich mathematisch (!) ableiten lassen“ soll? Die Auffindung von K — der Carbonisationskonstante der Erdöle — ist gewiß ein Verdienst von Rakusin; glaubt er aber wirklich, daß es genug ist, derselben Größe K einen anderen Ausdruck  $1/n$  zu geben und beide Ausdrücke mit dem Gleichheitszeichen zu verbinden, um eine neue mathematische Gleichung zu erhalten? Auch scheint Rakusin die Bedeutung der optischen Konstanten der Erdöle etwas zu übertreiben; sie sind gewiß sehr interessant und wichtig; es gibt aber noch andere, ebenso wichtige, sowohl physikalische wie chemische Charakteristika der Erdöle; die Erforschung der optischen Eigenschaften mag speziell für Rakusin eine besonders reizende Aufgabe sein; sie zu einer grundlegenden „neuen Wissenschaft“ zu stempeln, liegt kaum genug objektiver Grund vor. Als ein schlagendes Beispiel für die Bedeutung der Carbonisationskonstante führt Rakusin seine Untersuchung von 47 Bibi-Eibater Rohölen an, wo den größeren Tiefen stets

<sup>6)</sup> Bil. 401 U. S. Geol. Survey, ref. nach Chem.-Ztg. 1909, 1277.

<sup>7)</sup> Petroleum **5**, 321.

<sup>8)</sup> J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **2**, 284 (1909).

<sup>9)</sup> Berl. Berichte **42**, 1211, 1940 (1909); Petroleum **5**, 81, 309; diese Z. **22**, 1373, 1852 (1909).

<sup>10)</sup> Petroleum **4**, 1394; **5**, 207; Berl. Berichte **42**, 3242 (1909).

kleinere K entsprechen; „mit unbewaffnetem Auge“, meint Rakusin, „könnte man zu einer ähnlichen Gesetzmäßigkeit nicht kommen, denn alle 47 Ölobjekte waren nahezu kaffeebraun.“ Dazu aber ist zu bemerken, daß 1. die Farbe colorimetrisch wohl viel feiner als mit bloßem Auge sich unterscheiden ließe; 2. ähnliche Gesetzmäßigkeiten auch auf Grund der spez. Gewichte (wie es Rakusin selber gefunden hat), Asphaltgehalt usw. festgestellt werden können.

Eine andere, von Rakusin als „logische Folgerung“ bezeichnete, aber dennoch zu mindesten zweifelhafte und von Ubbelohde mit Recht abgewiesene Behauptung betrifft den Zusammenhang zwischen dem Paraffingehalt und dem geologischen Alter von korrespondierenden Erdölen. Weil spezifisch leichtere Paraffine geringere Viscosität als schwerere Naphthene haben, stellt Rakusin den Satz auf, daß geologisch jüngere, hellere Erdöle einen größeren Paraffingehalt aufweisen müssen, als die korrespondierenden, tiefer befindlichen undurchsichtigen Öle: die ersteren sollen bei der Migration des Erdöls durch filtrierende Schichten den letzteren voraneilen. Hier liegt vor allem eine augenscheinliche Verwechslung der ganzen Gruppe der Paraffinkohlenwasserstoffe mit der engeren Gruppe der festen Paraffine vor. Nur für erstere haben Gilpin und Cram, auf deren Experimente sich Rakusin stützen will, eine — gegenüber den ungesättigten Kohlenwasserstoffen — leichtere Durchgangsfähigkeit durch Fullererde konstatiert; man ist aber durchaus nicht berechtigt, aus diesem Umstande den Schluß zu ziehen, daß auch die hochmolekularen festen Paraffine bei der Filtration den niedriger molekularen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, geschweige den Naphthenen, voraneilen. Wie gewagt und verfrüht Rakusins Behauptung ist, kann man sich z. B. bei der Durchsicht der höchst interessanten, von D. Day<sup>11)</sup> zusammengestellten Tabelle der Analysen von Oklahoma- und Kansaserdölen überzeugen; in zwei gleich tief gelegenen Erdölen eines und desselben Feldes fand Day 2,24% resp. 12,45% Paraffin; auf einem anderen Felde enthielt ein Öl aus einer Tiefe von 157,5 m 3,5% Paraffin, das ihm korrespondierende aus der Tiefe 360 m 6,07%.

Interessante Beobachtungen betr. die Filtration der Erdöle durch Fullererde verdanken wir D. Day und J. Gilpin<sup>12)</sup>, sowie V. Herr<sup>13)</sup>. Die ersteren bringen neue Belege dafür, daß gesättigte Kohlenwasserstoffe bei solcher Filtration den ungesättigten voraneilen. V. Herr kommt auf Grund seiner Versuche zum Schluß, daß „ungesättigte, hochmolekulare aromatische und ähnliche Verbindungen, welche insgesamt die Formolitreaktion von Nastjukow zeigen, bei genügender Höhe des Filters von diesem zurückgehalten werden; die Naphthene, Dinaphthene, Paraffine, kurz alle Verbindungen, welche erwähnte Reaktion nicht zeigen, passieren das Filter.“ In dieser allgemeinen Form scheint allerdings die Behauptung

Herrns übereilt zu sein und findet nicht in seinen Versuchen genügende Stütze; denn obwohl z. B. die Formolitzahl des Binagadyöls durch die Filtration von 63,3 auf 11,0 heruntersank, kann daraus noch nicht geschlossen werden, daß alle Arten formolitbildende Verbindungen von der Erde zurückgehalten werden; Verbindungen, welche gewöhnlich mit dem Namen Asphaltstoffe bezeichnet werden, geben wohl Formolite und werden von der Erde besonders leicht zurückgehalten; ob aber derselbe Parallelismus auch für aromatische Kohlenwasserstoffe besteht, ist sehr fraglich. Auch bedarf eine andere Behauptung Herrs noch weiterer Prüfung: nämlich, daß bei der Filtration „eine Fraktionierung des Erdöls in gebräuchlichem Sinne nicht stattfindet.“ Da Herr selbst findet, daß verschiedene chemische Gruppen von der Erde in verschiedenem Grade absorbiert werden, so ist der Sinn des zitierten Satzes, wie es scheint, dahin auszulegen, daß alle Verbindungen, welche Formolit nicht bilden, die Erde mit gleicher Leichtigkeit durchdringen und dabei also keiner Fraktionierung unterliegen. Das experimentelle Material, über welches Herr verfügt, gibt aber dieser Behauptung keine genügende Stütze; allerdings fand Herr in der 1. und der 12. Filterfraktion eines Bibi-Eibater Rohöls fast dieselben Prozentgehalte an Paraffin, (0,7—0,8% nach Holdo, und ebensoviel war auch im ursprünglichen Rohöl enthalten), sowie an den bei 100° resp. bei 300° siedenden Fraktionen; seine Fraktionierungen scheinen aber nicht scharf genug zu sein (in der ersten Filterfraktion 46,5% bei 300° siedend, in der 3. und 4. 49,0% in der 12. 46,0%); andererseits gibt er selbst an, daß die spez. Gewichte der nachfolgenden Filterfraktionen, sowie deren Flammprodukte, sehr stark ansteigen. Die exquisit starke Absorptionsfähigkeit der Erde gegenüber der O- und S-Verbindungen wird dagegen durch folgende Zahlen Herrs demonstriert: in der 1. Filterfraktion des Binagadyöls 0,24% (O + S), in der 16. und 17. dagegen 2,57% (O + S); im Rohöl von Binagady fand Nastjukow früher 2,91% (O + S).

Wenden wir uns nun zur Besprechung der Arbeiten, die sich mit einzelnen Erdölen befassen.

W. Latkin<sup>14)</sup> berichtet über das sog. „weiße“ Rohöl aus Ssurachany (bei Baku), welches allerdings in den meisten Fällen gefärbt ist (von hellgelb bis tee Braun). Sein spez. Gew. ist durchschnittlich 0,787—0,788, kann aber auch auf 0,782 fallen. Der Flammpunkt ist ca. 10° nach Abelpensky; beim Fraktionieren mit Glinssyschem Dephlegmator gibt es 25—35% Gasolin (bis 130° siedend) und bis 60% Kerosin, spez. Gew. 0,795—0,797 und Fmp. 28°. Durch Filtration über Knochenkohle kann das Ssurachanyöl leicht entfärbt werden und wird in solchem Zustande manchmal dem Kerosin zugemischt.

In den letzten Jahren wendet sich die Aufmerksamkeit der Naphthainteressenten noch einem anderen Felde in der Nähe von Baku — dem von Binagady — zu. Charitschkow<sup>15)</sup> fand für einige Erdöle aus diesem Fundort folgende Zahlen:

<sup>11)</sup> Bll. U. S. Geolog. Survey 1909; ref. nach Petroleum 5, 574.

<sup>12)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1909, 449; diese Z. 22, 2340 (1909).

<sup>13)</sup> Petroleum 4, 1284; diese Z. 22, 2203 (1909).

<sup>14)</sup> Nephtjanoje Djelo 1909, Nr. 6.

<sup>15)</sup> Trudi der Terschens Technischen Ges. 4, 118 (1909).

0,4%; Kerosinfraktionen (150—270°) 29,6—23,6%; Rückstände (Masut) 64,7—72,2%, vom spez. Gew. 0,9465—0,950 und mit 34—48% Asphalt. Der Reichtum an Asphaltstoffen macht diese Rückstände für die Fabrikation von festen Pechen sehr geeignet.

Ein anderer kaukasischer Naphthafundort, welcher im vergangenen Jahre infolge des plötzlichen Ausbruches einer mächtigen Fontäne viel von sich sprechen ließ, liegt in der Nähe von Maikop (nordwestlicher Kaukasus). Ein von S. Sadochlin<sup>16)</sup> untersuchtes Öl aus der Fontäne der Baku-Schwarzesmeergesellschaft hatte spez. Gew. 0,895—0,914; bis 100° siedend 0,6 bis 0,837, Flammpunkt unter —10°; Fraktionen bis 100° 10,57% (spez. Gew. 0,691), von 100—120° 5,85% (spez. Gew. 0,739); Masut (45,28%) war vom spez. Gew. 0,937, Fmp. (nach Martens-Pensky) 150°, Viscosität bei 50° 11; aus dem Masut konnten 30% Maschinenöl spez. Gew. 0,912, Fmp. nach M.-P. 216° und E<sub>50</sub> 29,4 (?) abgetrieben werden.

Das Rohöl von Uchta (am Petschorafluß) wurde von R. Kusin<sup>17)</sup> untersucht. Das niedrige spez. Gew. der Fraktionen läßt darauf schließen, daß es seiner chemischen Natur nach näher dem pennsylvanischen, als dem Bakuerdöle steht. Auch scheint es, wie das erstere, stark racemisiert zu sein, da die Intensität der Färbung der Fraktionen mit Trichloressigsäure schneller als deren Rotation ansteigt.

In unserem vorjährigen Berichte wurde des höchst interessanten Befundes eines paraffinhaltigen Erdöls in Grosny erwähnt. Jetzt berichtet Charitschkoff<sup>18)</sup> über ein Erdöl aus demselben Naphthagebiete, welches 10% Hart- und 18% Weichparaffin enthalten soll. Das Rohöl erstarrt bei 4°, gibt 29,55% bis 270° siedende Fraktionen (davon 23,05% von 150—270°, vom spez. Gew. 0,793) und 68,35% Masut vom spez. Gew. 0,892 und Fmp. 132°. Das niedrige spez. Gew. der Fraktionen spricht für einen großen Gehalt dieses Erdöls an gesättigten Kohlenwasserstoffen.

In einer anderen Veröffentlichung teilt Charitschkoff<sup>19)</sup> mit, daß aus gewöhnlichem Grosnyrohöl, entgegen der allgemein verbreiteten Meinung, sich auch Schmieröle gewinnen lassen; aus einem Masut spez. Gew. 0,920 hat er, bei einem 1/5 Atm.-Vakuum und mit 100% Wasserdampf, 26,8% eines Maschinenöls abgetrieben von folgenden Eigenschaften: spez. Gew. 0,921; Fmp. nach M.-P. 188°, Viscosität 8' 12'', also ca. E<sub>50</sub> = 9,6.

Weitere Untersuchungen über rumänische Rohöle veröffentlicht L. Edelenau<sup>20)</sup>, über galizische berichtet St. Lenartowicz<sup>21)</sup>; da sie nichts wesentlich Neues mitteilen, sei wegen der Einzelheiten auf die Originale hingewiesen.

Eine eingehende Untersuchung der japanischen Erdöle veröffentlicht K. Kobayashi<sup>22)</sup>. Im ganzen lassen sich zwei Typen unterscheiden:

leichte Öle von Ojiya (spez. Gew. 0,803, gibt über 50% Benzin und nur 8% über 300° siedend), Kara (spez. Gew. 0,817, mit 15% über 270° siedend) usw., und schwere von Higashiyama (spez. Gew. 0,8971; gibt im Großbetriebe 10% Benzin, 30% Leuchtöl, 15% Mittel- und 40% Schweröl). Nishiyama (spez. Gew. 0,8953) usw. Die Rohöle der ersten Gruppe enthalten wenig oder gar keinen Stickstoff und Schwefel; die schwereren sind ziemlich schwefel- und stickstoffreich; das Öl von Nishiyama enthält 0,136% S und 0,255% N, dasjenige von Higashiyama 0,343% S und 0,319% N; auch sind die Jodzähl und der Gehalt an Asphaltstoffen in den schweren Ölen bedeutend größer, als in den leichten (z. B. 22,5% Asphalt und Jodzahl 9,9 nach Hübl im Rohöl von Higashiyama gegenüber 5% Asphalt und Jodzahl 1,534 im Öl von Kara). Bei der Destillation von Higashiyamaöl entwickeln sich große Mengen stinkender schwefelhaltiger Gase; der Schwefelgehalt steigt in höheren Destillaten, und es ist bisher noch nicht gelungen, diese von Schwefel ganz zu befreien. Beim Brennen des Higashiyama-kerosins bildet sich an den inneren Wänden des Glaszylinders ein sehr fest anhaftender weißer Anflug, welcher die Reaktionen von aromatischen Sulfosäuren zeigt und von Kobayashi für Naphthalinsulfosäure gehalten wird.

Die Resultate eines ausführlichen Studiums der Rohöle von Oklahoma und Kansas hat D. Da y<sup>23)</sup> in einer großen Tabelle zusammengebracht. Das spez. Gew. der Öle von Oklahoma variiert zwischen 0,8216 und 0,8772; Siedebeginn: 65—175°; Gasolin bis 150° siedend (nach Engler): 1,0 bis 16,5 Vol.-%; Kerosin (150—300°): 30,0—46,5%; ungesättigte Kohlenwasserstoffe: 10,0—38,4%; Paraffin: 2,26—12,45%; Asphalt: 0,0—4,01%. Die Rohöle von Kansas sind schwerer: 0,8424—0,8895; Siedebeginn 72—173°; Gasolin: 1,0—17%; Kerosin: 27,5—37,5%; ungesättigte Kohlenwasserstoffe: 19,6 bis 34,0%; Paraffin: 1,21—7,44%; Asphalt: 0,17 bis 3,20%.

Ein interessantes Rohöl hat L. Ubbelohde<sup>24)</sup> in Belle-Isle (Mississippidelta) angetroffen; das aus der Tiefe von 3000 Fuß kommende hellgelbe Öl ist so reich an Paraffin, daß es schon nach einem Tage an der Luft bei 20° erstarrt.

Nach einer Mitteilung von S. Benignus<sup>25)</sup> soll das schwere zähflüssige patagonische Rohöl 0,56% N, 0,05% P und 0,19% Cu (1) enthalten.

Das Peruerdöl vom spez. Gew. 0,841 gibt nach Reedwood<sup>26)</sup> 22,3% Benzin und 23,8% Kerosin.

Ein Öl aus der Indian Territory wurde von Guiselin<sup>27)</sup> nach der französischen Methode auf seine Verwendbarkeit zur Leuchtölfabrikation untersucht und für wenig vorteilhaft befunden.

Ein interessantes Naturgas aus dem Nowo-Usenskkreis (Gouvernement Ssamara) wird von B. Dob<sup>28)</sup> beschrieben. Es enthält, neben 52,9% CH<sub>4</sub>, 0,95% CO, 0,22% CO<sub>2</sub> und nur 0,45% O, bis

<sup>16)</sup> Nephtjanoje Djelo 1909, Nr. 21.

<sup>17)</sup> Trudi der Terschén Techn. Ges. 4, 1 (1909).

<sup>18)</sup> Trudi der Terschén Techn. Ges. 1, (1909); Chem. Revue 1909, 247.

<sup>19)</sup> Chem. Revue 1909, 132.

<sup>20)</sup> Monit. petr. 1909, 21—23.

<sup>21)</sup> Österr. Chem.-Techn. Ztg. 1909, 55.

<sup>22)</sup> Petr. Review 1909, 143 u. 173.

<sup>23)</sup> Loc. cit.

<sup>24)</sup> Seifensiederztg. 1909, 209; diese Z. 22, 751 (1909).

<sup>25)</sup> Montan-Ztg. 1909, 447; ref. nach Petroleum 5, 456.

<sup>26)</sup> Petroleum 5, 148.

<sup>27)</sup> Rev. Petr. 1909, Nr. 1—2.

<sup>28)</sup> Rigasche Ind.-Ztg. 35, 81 (1909).

40,7% N — der größte bisher in Naturgasen beobachtete Stickstoffgehalt.

Unerhört gewaltige Naturgasausbrüche hat L. Ubbelohde<sup>29)</sup> in Louisiana angetroffen. Ein solcher Ausbruch im Caddoölffelde fing Feuer und brennt nun schon das dritte Jahr; die Flamme ist 30 Fuß breit und 200 Fuß hoch; täglich werden hier schätzungsweise 3 Mill. Kubikfuß verbrannt.

Schließlich mag folgende Tabelle<sup>30)</sup> ein Bild von der Weltproduktion von Petroleum in den Jahren 1907 und 1908 geben:

Ver. Staaten	1907 Barrels*)	1908 Barrels	Zu- bzw. Abnahme Barrels
v. N.-Am.	166 095 335	179 572 479	+ 13 477 144
Rußland . .	61 850 734	62 186 447	+ 335 713
Galizien . .	8 455 841	12 612 295	+ 4 156 454
Sumatra, Java und Borneo. . .	8 377 099	8 752 822	+ 375 723
Rumänien . .	8 118 207	8 252 167	+ 133 950
Indien . . .	4 344 162	5 047 038	+ 702 876
Mexiko . . .	1 000 000	3 481 410	+ 2 481 410
Japan . . .	2 010 639	2 070 929	+ 60 290
Peru . . .	741 226	1 011 180	+ 269 954
Deutschland	756 631	1 009 278	+ 242 647
Canada . .	788 872	527 987	— 260 885
	(schätzungsweise)		
Italien . . .	59 875	60 000	+ 125
And. Länder	30 000	30 000	—
Insgesamt .	262 629 621	284 614 022	+ 21 985 401

\*) 1 Faß = 42 Gall. = 159 l.

Mit Ausnahme von Canada hat hiernach die Produktion in allen Ländern im letzten Jahre zugenommen.

## II. Chemie der Petrolkohlenwasserstoffe und ihrer Derivate.

Neue (d. h. bisher in den Erdölen noch nicht nachgewiesene) Kohlenwasserstoffe sind in russischen Rohölen von G. Chorin<sup>31)</sup>, sowie von M. Tichwinsky<sup>32)</sup> aufgefunden. Der erstere erhielt durch Reduktion des tertiären Alkohols  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  mit Jodwasserstoff das symmetrische Tetramethylpropan



F. 83–84°, D.<sup>20</sup> = 0,7022; durch Nitration und Reduktion stellte er daraus ein tertiäres Amin dar, welches sich als identisch erwies mit dem von Markownikow aus der Fraktion 80–82° erhaltenen tertiären Amin. Somit ist die Anwesenheit vom symm. Tetramethylpropan in kaukasischem Rohöl nachgewiesen.

Tichwinsky isolierte aus dem Bakischen Kerosin, sowie aus den Rohölen von Grosny und Ssurachany das Hexahydrocumol  $\text{C}_6\text{H}_{18}$  (spez. Gew. bei 21° 0,7927, Kp. 148°) und n-Menthen  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$  (spez. Gew. bei 21° 0,8117, Kp. 173°). Die Gegenwart dieser Kohlenwasserstoffe im Rohöl betrachtet Tichwinsky als einen Beweis (?) zu zugunsten des vegetabilischen Ursprunges des Erdöles.

<sup>29)</sup> Loc. cit.

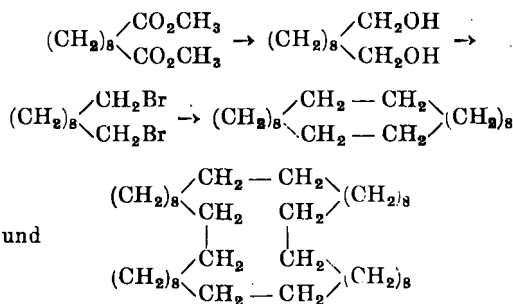
<sup>30)</sup> Petroleum 5, 147.

<sup>31)</sup> J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1909, 328.

<sup>32)</sup> J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1909, 1136.

V. Herr<sup>33)</sup> beschreibt eine sorgsam gearbeitete Methode zum Herausfraktionieren von ganz reinen Naphthenen. Nachdem durch mehrere Destillationen (zu 2°, dann zu 1°) die entsprechende Fraktion isoliert ist, wird sie mit rauchender Schwefelsäure, mit Salpeter-Schwefelsäure und schließlich durch Kochen mit Salpetersäure spez. Gew. 1,4 gereinigt und nun noch zweimal in Intervallen zu 0,2 bis 0,4° destilliert. Auf solche Weise isolierte Herr aus Ssurachanychem „weißen“ Naphtha einen bei 100,5–100,9° siedenden Kohlenwasserstoff spez. D.<sub>16</sub><sup>15</sup> = 0,77414, der mit dem von Markownikoff synthetisch dargestellten Heptanaphthen identisch ist.

Sehr interessante hochmolekulare, mit Naphthenen isomere Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}$  und  $\text{C}_{40}\text{H}_{80}$  stellte N. Zelinsky<sup>34)</sup> aus der Sebacin-säure dar. Der Gang der Synthese war folgender:



Beide Kohlenwasserstoffe sind fest und in üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Das „Cyclo-eikosan“,  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}$ , schmilzt bei 63°, das „Cyclo-tessarokontan“ bei 115°. In den Schmierölen wurde öfters die Gegenwart von hochmolekularen Naphthenen vermutet; die ganz abweichenden Eigenschaften der von Zelinsky erhaltenen Körper lassen darauf schließen, daß Schmierölnaphthene jedenfalls keine einfachen Polymethylenringe sind.

Durch fünffache Behandlung eines Maschinenöls (spez. Gew. 0,909; E.<sub>50</sub> = 6,2; Fmp. nach Martens-Pensky 188°; 86,42% C und 13,77% H) mit Schwefelsäure und Formaldehyd, sowie nachfolgende Bearbeitung mit rauchender Schwefelsäure erhielt V. Herr<sup>35)</sup> 13,3% eines Öls, welches beim Schütteln mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sich nur noch schwärzte, ohne am Volumen abzunehmen. Durch Destillation dieses Öles über metallischem Natrium wurden 8% (vom ursprünglichen Maschinenöl) farbloses Öl erhalten vom spez. Gew. 0,870, E.<sub>50</sub> = 1,66, Fmp. nach M.-P. 194°; die elementare Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffgemisches war: 85,05% C und 14,81% H (für  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  berechnet sich: 85,71% C und 14,29% H); in kaukasischem Schmieröl sind somit, in nicht beträchtlicher Menge, hochmolekulare flüssige gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten.

Durch Reduktion von cyclischen Ketonen nach Sabatier, sowie mit Palladiumhydrosol erhielt A. Skita<sup>36)</sup> eine Reihe von mit kaukasi-

<sup>33)</sup> Trudi der Bakuer Techn. Ges. 1909, Nr. 5–6.

<sup>34)</sup> J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1909, 719.

<sup>35)</sup> Trudi der Bakuer Techn. Ges. 1908, Nr. 7 bis 9.

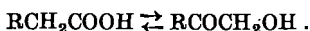
<sup>36)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 1026; d. Z. 22, 1930 (1909).

schem Hexa-, Hepta- und Oktonaphthen isomeren Kohlenwasserstoffen. Aus den Carbonsäuren der cyclischen Ketone wurden zunächst Tetrahydrobenzoesäuren und dann durch weitere Reduktion mit Natriumalkoholat Hexahydrobenzoesäuren dargestellt, welche als mit Naphthensäuren isomer erkannt wurden.

Weitere interessante Versuche über die Nitrierung und Oxydation der Naphthene mit starker Salpetersäure veröffentlicht S. N a m j e t k i n<sup>37)</sup>. Nach seiner Ansicht werden dabei zunächst Isonitrokohlenwasserstoffe RCNOOH gebildet; diese lagern sich zum Teil in Nitrokörper RCHNO<sub>2</sub> um, zum Teil aber spalten sie sich nach N e f in Stickoxydul und Aldehyde (resp. Ketone), welche ihrerseits weiter zu entsprechenden Säuren oxydiert werden. Zugunsten dieser Auffassung führt N a m j e t k i n den Umstand an, daß bei der genannten Reaktion wirklich Stickoxydul, und zwar in einer der Theorie sehr nahe entsprechenden Menge, entwickelt wird. Auch gibt das Isonitrohexanaphthen bei der Oxydation viel mehr Adipinsäure, als das Nitrohexanaphthen. Das aus dem Hexanaphthen erhaltene Säuregemisch bestand aus ca. 80% Adipinsäure, 13% Glutarsäure und 7% Bernsteinsäure. Die Entstehung dieser drei Säuren erklärt N a m j e t k i n durch intermediäre Bildung von Ortho-, Meta- und Paradiisonitrohexanaphthenen.

Mit der Oxydation der Naphthene mit starker Salpetersäure befaßte sich auch V. H e r r<sup>38)</sup>, ohne allerdings zu wesentlich neuen Resultaten zu gelangen. Es wurden untersucht verschiedene Fraktionen des „weißen“ Ssurachanyaschen Erdöls. Die größten Ausbeuten (bis 28%) an krystallinischen zweibasischen Säuren, hauptsächlich Adipinsäure, wurden aus der Fraktion 98–102° erhalten. Aus höheren Fraktionen konnten auch kleine Mengen Malonsäure isoliert werden. Neben krystallinischen zweibasischen Säuren bilden sich auch nichtkrystallinische, näher noch nicht untersuchte Nitrosäuren. Aus der Fraktion 144–146° erhielt H e r r große rhombische Krystalle, F. 96–100°, mit 22,27% C und 6,16% H; über die Natur dieser Körper weiß H e r r vorläufig nichts zu sagen.

Eine neue Hypothese über die chemische Natur der Naphthensäuren bringt K. C h a r i t s c h k o f f<sup>39)</sup> vor. Der Umstand, daß diese Säuren sich in mancher Beziehung wie Alkohole verhalten, läßt ihn hier eine Tautomerie folgender, allerdings sonst noch nie beobachteter Art annehmen:



Die Naphthensäuren wären demnach als Derivate der Polymethylenessigsäure zu betrachten; gegen solche Möglichkeit ließe sich ohne weiteres kaum etwas einwenden; wohl aber erscheint die Annahme der Tautomerie der erwähnten Art vollständig aus der Luft gegriffen.

Derselbe Autor<sup>40)</sup> führt seine im vorjährigen Berichte bereits analysierten Untersuchungen über

die Oxydation der Naphthene mit Luftsauerstoff weiter. Leider tragen auch die diesjährigen Publikationen den Stempel der Unvollkommenheit, da weder die chemische Individualität der Ausgangsfractionen, noch weniger die der erhaltenen Oxydationsprodukte von C h a r i t s c h k o f f irgendwie nachgewiesen wird. Aus 100 ccm der Kerosinfraktion 164–166° (spez. Gew. bei 15° 0,780), welche er als  $\alpha$ -Dekanaphthen auffaßt, erhielt C h a r i t s c h k o f f nach 20tägigem Durchblasen von Luft bei ca. 150°, in Gegenwart von 0,5% gepulvertem Ätznatron, 3 g flüssige, sirupartige Säuren; nach Entfernung (mittels Benzin) von ca. 2,5% einbasischer Säure C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (?) aus diesem Rohgemische hinterblieb eine Säure vom spez. Gew. 1,025 und Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzollösung bestimmt) 397. Indem C h a r i t s c h k o f f dieses Produkt ohne weiteres für ein chemisches Individuum hält, schreibt er ihm die Formel C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> zu und faßt es als eine einbasische, dreiatomige Säure auf; den Umstand, daß 1 g-Mol. dieser Säure 57 g statt 40 g NaOH zur Neutralisation verbraucht, will C h a r i t s c h k o f f durch die Annahme „erklären“, daß auch noch ein Hydroxyl hier sauer reagiere. Daß die Bildung von C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> aus C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> nur durch eine tiefgreifende Spaltung des Polymethylenringes ermöglicht werden könnte, und man daher mit größter Wahrscheinlichkeit als Oxydationsprodukt ein Gemisch von mehreren Säuren erwarten müßte, bleibt von C h a r i t s c h k o f f unberücksichtigt.

### III. Untersuchungsmethoden.

Als eine exakte und nicht allzu umständliche Methode zur Bestimmung von Wasser in Naphtha-Produkten, speziell im Rohöl selbst und in den Naphtharückständen, empfiehlt R o s e n t h a l<sup>41)</sup> das Zentrifugieren mittels der neuen Zentrifuge der Firma „Apparate für die Erdölindustrie, G. m. b. H.“ Durch das Zentrifugieren wurden von ihm stets größere Wasserwerte, als nach dem Destillationsverfahren erhalten. Sehr dicke Öle werden entsprechend mit Benzin verdünnt. Die Prüfungsgläser sind mit flachen Ansatzröhrchen versehen, was ein schärferes Ablesen ermöglicht. Zu den Ausführungen von R o s e n t h a l ist zu bemerken, daß die Zentrifugiermethode allerdings in den meisten Fällen die übrigen Wasserbestimmungsmethoden durch ihre Einfachheit und Schnelligkeit bei weitem übertrifft, daß aber 1. die von ihm beschriebene Zentrifuge, was ihre Festigkeit und Dauerhaftigkeit betrifft, noch nicht allen Anforderungen entspricht; 2. in manchen Fällen der im Öl enthaltene Schmutz sich nicht im Ansatzröhrchen, sondern an den Wandungen des konischen Gefäßes absetzt, was ein Abschaben dieser mit einem Glasstab nötig macht.

Interessante Resultate erhielt V. H e r r<sup>42)</sup>, als er den Schmutz untersuchte, der sich aus verschiedenen Rohölen bei der Wasserbestimmung nach der Benzinmethode zusammen mit Wasser ausschied. Nach entsprechender Reinigung mit Benzin und rauchender Schwefelsäure erhielt er daraus ein gelbliches, ozokeritähnliches Produkt

<sup>37)</sup> J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1909, 145; Berl' Berichte 42, 1372 (1909).

<sup>38)</sup> Trudi d. Bakuer Techn. Ges. 1909, Nr. 5–8.

<sup>39)</sup> J. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1909, 1150; Petroleum 5, 316.

<sup>40)</sup> J. Russ. Chem.-Phys. Ges. 1909, 345; Chem.-Ztg 1909, 1165.

<sup>41)</sup> Petroleum 5, 22; Chem.-Ztg. 1909, 1259.

<sup>42)</sup> Nephthanoje Djelo 1909, Nr. 12.

vom F. 62°. Als nun die mit Benzin versetzten Ölproben vor dem Ablesen bis 80° erwärmt waren, sank der Gehalt an Wasser und „Schmutz“ (oder „Schmand“) von 2–4% auf 0,2–0,5%.

Ein Aräometer mit Korrekturskala für Temperaturen, fabriziert von J. R o h r b e c k s Nachf., beschreiben C. Coudrea und C. Grium<sup>43)</sup>. Das Aräopyknometer von S o m m e r empfiehlt E. G r a e f e<sup>44)</sup> zur Bestimmung des spez. Gew. von Asphalten, Paraffin u. dgl. Die von ihm bereits früher<sup>45)</sup> für Leuchtöluntersuchungen vorgeschlagene Viscosimeterkonstruktion hat L. Ubbelohde<sup>46)</sup> auch den Schmierölen angepaßt. Im gewöhnlichen Englerschen Viscosimeter laufen die Viscositäten aller Schmieröle bei der Temperatur von 200° fast ganz zusammen. Im Ubbelohdeschen Apparat dagegen bewirken die größere Länge und die kleinere Weite des Anschlußröhrchens ein viel langsames Ausfließen, wodurch die Unterschiede in den Viscositäten auch bei höheren Temperaturen noch beträchtlich bleiben. So erhielt Ubbelohde für Viscositäten verschiedener Zylinderöle bei 200° Werte von 0,98–4,01. Der Apparat kann bis zu Temperaturen von 350° benutzt werden.

Im Apparat von S t o r m e r<sup>47)</sup> wird die Viscosität durch die Umdrehungszahl im Öl einer mit zwei Flügeln versehenen und durch ein Gewicht angetriebenen Vertikalachse gemessen. Zur Prüfung werden nur 50 ccm Öl benötigt; die Prüfung geht sehr schnell vor sich, wodurch das genaue Einhalten der konstanten Temperatur erleichtert wird; der Apparat läßt sich leicht und schnell reinigen.

Um das Einhalten von konstanter Temperatur zu erleichtern, schlägt A. Lidoff<sup>48)</sup> vor, das Englersche Viscosimeter mit einem luftleeren Mantel, in der Art der Dewarschen Gefäße, zu umgeben.

Die Vorrichtung zur Bestimmung der Viscosität von Graaf & Co. und H. Mikorey (D. R. P. 205 235 ist bereits in dieser Z. beschrieben worden<sup>49)</sup>).

Neue mechanische Ölprüfer beschreiben S. Kapff<sup>50)</sup>, W. Alexander<sup>51)</sup> und P. Breuil<sup>52)</sup>.

Über Viscosität von Gemischen zweier Öle liegen Untersuchungen von H. S h e r m a n, T. G r e y und H. H a m m e r s c h l a g<sup>53)</sup>, sowie von F. S c h u l t z<sup>54)</sup> vor. Die Viscositäten solcher Gemische stimmen bekanntlich nicht mit den Werten, welche sich beim Berechnen nach der gewöhnlichen Mischungsregel ergeben, sondern sind immer kleiner; nach den Versuchen der genannten amerikanischen Autoren läßt sich die Abhängigkeit der Viscositäten von der %-Zusammensetzung der Gemische zweier Öle, erstere als Ordinaten, letztere als Abszissen angelegt, durch hyperbolische Kurven darstellen, deren Krümmung, d. h. Abweichung von der aus der einfachen Mischungsregel sich er-

gebenden Geraden, um so stärker ist, je größer die Viscositäten beider Öle sich voneinander unterscheiden. Die größten Abweichungen (bis 60%) ergeben sich beim Vermischen zweier Öle in ungefähr gleicher Menge. Beim Vermischen der mineralischen Schmieröle mit vegetabilischen oder animalischen sind die Abweichungen bedeutend kleiner.

F. S c h u l t z stellt auf Grund seiner Versuche folgende zwei empirische Formeln auf, aus welchen sich Viscositäten von Gemischen zweier (und — durch wiederholte Nachrechnung — auch mehrerer) Mineralöle berechnen lassen: 1. für Gemische mit 5–50% des viscoseren Öles ist die gesuchte Viscosität

$$G = 0,166^n V + 1,161 \cdot \frac{1 - 0,166^n}{1 - 0,166} v,$$

2. für Gemische mit 5–50% des weniger viscosen Bestandteiles ist

$$G = 1,161^n V + 0,166 \cdot \frac{1,161^n - 1}{1,161 - 1} v;$$

V bezeichnet die Viscosität des viscoseren, v die des weniger viscosen Öles;

$$n = \frac{\log p - \log 100}{\log 0,5},$$

wo p = %-Gehalt (in Volumina) des Gemisches am ersten resp. am zweiten Bestandteile. Die Formeln wurden für Gemische von Ölen mit Viscositäten von 5–50° E. geprüft, wobei sich Abweichungen von beobachteten Werten bis ca. 10% ergaben.

In einem Artikel über die Theorie des Viscosimeters macht L. C l e m e n t<sup>55)</sup> darauf aufmerksam, daß man beim Vergleichen von Viscositäten verschiedener Öle ihre spezifischen Gewichte berücksichtigen muß.

Für Flammpunkte von Gemischen zweier Öle finden S h e r m a n u. a. (l. c.) ähnliche Abweichungen (nach unten von den nach der einfachen Mischungsregel berechneten Werten), wie für Viscositäten. Beim Zusatz kleiner Mengen eines leichter entflammaren Öles zu einem schweren sind die Abweichungen bedeutend größer als im umgekehrten Falle. Wie groß der Einfluß ist, welchen schon der minimalste Zusatz eines leicht entflammaren Öles zu einem hochentflammaren ausübt, zeigen die Versuche F. S c h w a r z's<sup>56)</sup>, welcher fand, daß ein Zusatz von nur 1/10% Benzin (Kp. 100–140°) zum Zylinderöl mit Flammpunkt 277–278° (nach M a r t e n s - P e n s k y) diesen Flammpunkt auf 182° herunterdrückt, und selbst noch nach zwei-stündigem Erhitzen des mit Benzin versetzten Öles bei 100° war der Flammpunkt nur 215°.

Eine eingehende Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Explosionsdruck und Flammpunkt des Kerosins wurde von W. B r a d l e y und C. H a l e<sup>57)</sup> ausgeführt. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß man durch das betreffende, auf verschiedene Temperaturen vorerhitzte Öl Luft leitete, das Gasgemisch entzündete und den Explo-

43) Rev. Petr. 1909, 224.

44) Petroleum 5, 266.

45) Posts Chem.-Techn. Analyse 1, 317 (1907).

46) Petroleum 4, 863.

47) J. Ind. Eng. Chem. 1909, 317.

48) Njeftjanoge Djelo, 1909, Nr. 9.

49) Diese Z. 22, 450 u. 683/1909.

50) D. R. P. 209 399; diese Z. 22, 1273 (1909).

51) The Engineer 1909, 291.

52) Chem. Revue 1909, 197.

53) J. Ind. Eng. Chem. 1909, 12; diese Z. 22, 653 (1909).

54) Chem. Revue 1909, 297.

55) Matières grasses 1909, Nr. 19; Petroleum 5, Nr. 7.

56) Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1909, 19.

57) J. Ind. Eng. Chem. 1909, 345.

sionsdruck mittels eines Druckindicators maß. Die Abhängigkeit des Explosionsdruckes von der Temperatur des Kerosins ließ sich durch parabelähnliche Kurven ausdrücken, deren Maxima für beide untersuchte Kerosinsorten (Fmp. nach Elliot\*) 44,4° und 31,1° bei Temperaturen von etwa 12—13° über den entsprechenden Flammpunkten lagen und in beiden Fällen demselben Drucke von ca. 70 Pfd. entsprachen. Der Explosionsdruck ist aber bereits bei der Flammpunkttemperatur ziemlich groß: etwa 15 Pfd. beim Kerosin Fmp. 31,1° und 25 Pfd. beim Kerosin Fmp. 44,4°.

Bezüglich der Flammpunkte (nach M.-P.) der mit größerer Menge fetter Öle kompondierten Mineralöle bemerkt F. Schwarz<sup>58)</sup>, daß man dabei infolge ungleicher Zersetzung der Fette öfters unregelmäßige Resultate bekommt. In den meisten Fällen aber ist der Gehalt an fetten Ölen nicht allzugroß, und die Flammpunkte sind ziemlich zuverlässig.

Eine mechanische, mit Wasserturbine, Elektromotor oder dgl. betriebene Rührvorrichtung für den Martens-Pensky'schen Flammpunktprüfer beschreibt L. Schmitz<sup>59)</sup>.

Seine früheren Angaben über die Bestimmung der neuen, von ihm vorgeschlagenen Konstanten: Teerzahl und Koksahl oder Verteerungs- und Verkokungszahl, ergänzt K. Kießling<sup>60)</sup> mit dem Hinweis, daß die mit Petroläther ausgetriebenen koksartigen Bestandteile auf gewogenem Filter vom Mineralöl völlig befreit und dann mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen werden müssen. Zur Ermittlung der Fehlergrenzen der Methode stellte Kießling vier Bestimmungsversuche mit der nämlichen Probe eines schweren russischen Maschinenöls an und fand genügend übereinstimmende Werte, nämlich für Verteerungszahl: 0,50—0,60, für Verkokungszahl 0,31—0,39. Größere, aber immer noch innerhalb annehmbarer Grenzen liegende Abweichungen ergaben sich bei der Untersuchung von Proben der nämlichen Ölsorte, welche zu verschiedenen Zeiten demselben Ölbestande des Betriebes entnommen wurden; es wurde gefunden: Verteerungszahl 0,46 bis 0,63; Verkokungszahl 0,22—0,47.

Derselbe Autor schlägt vor<sup>61)</sup>, die bekannte Holdesche Asphaltbestimmungsmethode folgendermaßen abzuändern. 1 Teil Zylinderöl soll nur in 7 Gew.-Teilen Petroläther (wovon 60% zwischen 40 und 60° sieden) gelöst werden, das im Petroläther Unlösliche wird auf einem Filter mit Benzin gewaschen und direkt, d. h. ohne in Benzol zu lösen, gewogen. Bei solcher Arbeitsweise werden natürlich größere Mengen Asphalt gefunden, als nach Holde (z. B. 0,44% gegen 0,13%), wodurch die Unterschiede in der Beschaffenheit verschiedener

Zylinderöle in höherem Maße zum Vorschein kommen sollen.

Nach der neuesten Mitteilung von D. Holdes<sup>62)</sup> soll das zu Hartasphaltbestimmungen benutzte „Normalbenzin“ folgende Eigenschaften aufweisen. Spez. Gew. (bei 15°) 0,695—0,705; Siedergrenzen: 65—95° (bestimmt durch Destillation von 100 ccm Benzin im Englerkolben mit dreikugeligem, 40 cm hohem Aufsatz nach Le Bel-Henninger). Das Benzin soll ferner möglichst frei sein von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen, weshalb es im Materialprüfungsamt noch mit Schwefelsäure geprüft wird. Nach Kießlings Angaben (l. c.) besitzt das Normalbenzin von Kahlbau ein größeres Lösungsvermögen für Asphalt, als das fast in gleichen Grenzen siedende pennsylvanische, und dieses seinerseits ein viel größeres, als das indische Benzin; dagegen ist der Unterschied in der Löslichkeit von Asphalt in den 90—120°- und 100—140°-Fraktionen des pennsylvanischen Erdöls sehr klein.

Die sog. „Formolitreaktion“ ist einerseits von ihrem Entdecker, Nastjukoff<sup>63)</sup>, andererseits von V. Herr<sup>64)</sup> weiter untersucht worden. Der erstere findet, daß man durch Anwendung kleinerer Mengen Schwefelsäure und entsprechende Verlängerung der Reaktionszeit eine ganze Reihe verschiedener „Formolite“ erhalten kann, welche nicht, wie die ursprünglich von ihm beschriebenen, in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, sondern in diesen in verschiedenem Grade löslich und teils fest, teils flüssig sind. So z. B. wurde aus der Fraktion 250—300° mit ursprünglicher Formolitzahl 12,5 ein flüssiges Formolit erhalten, welches bei 220 mm Druck über 300° siedet und Formolitzahl 97 zeigt.

Die Arbeitsweise von Herr ist folgende: Das Öl wird mit einem Volumen konz. Schwefelsäure und 1/2 Volumen Formalin geschüttelt, nach Erkaltenlassen ins Wasser gegossen, mit Ammoniak gesättigt, das frei gebliebene Öl mit Äther ausgeschüttelt, das unlösliche Formolit auf der Nutsche abgesaugt, mit Äther ausgewaschen und bei 115° getrocknet. Nach Herrs Versuchen sind auf solche Weise erhaltene Formolite in Chloroform etwas löslich.

Eine hübsche Reaktion zur Unterscheidung des amerikanischen Kerosins von den galizischen und russischen gibt Ch. Arragon<sup>65)</sup> an. Das Kerosin wird in einem Glaszylinder mit etwa gleichem Volumen Salpetersäure (1,4) während einer Viertelminute kräftig geschüttelt. Das amerikanische Kerosin soll sich dabei violett (Säureschicht gelb), das russische oder galizische intensiv gelb (Säureschicht braun) färben.

F. Schwarz<sup>66)</sup> schlägt folgendes Schema zur Unterscheidung von Kerosinsorten verschiedener Herkunft vor. a) Jodzahl größer als 6, spez. Gew. nicht wesentlich höher als 0,802: amerikanisch; b) Jodzahl bis etwa 3: bl) spez. Gew. höher als

\* Der Elliotsche Flammpunktprüfer gibt Werte, welche im allgemeinen mit den mit Abelpensky gefundenen ziemlich nahe übereinstimmen.

<sup>58)</sup> Loc. cit.

<sup>59)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 1107; diese Z. 22, 2240 (1909); vgl. auch Chem.-Ztg. 1137, 1221 u. 1304.

<sup>60)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 521; diese Z. 21, 1853 (1908).

<sup>61)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 1203; vgl. auch Chem. Revue 1910, 17, 35 u. 56.

<sup>62)</sup> Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1909, 143; diese Z. 22, 2203 (1909).

<sup>63)</sup> Petroleum 4, 1336.

<sup>64)</sup> Trudi der Bakuer Techn. Ges. 1908, Nr. 7.—9

<sup>65)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 20.

<sup>66)</sup> Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1909, 25.

0,815: im allgemeinen russisch, in einzelnen Fällen auch rumänisch oder deutsch; ersteres unterscheidet sich von den deutschen und rumänischen Kerosinen (mit Ausnahme des Bustenariöls) durch größere Kältebeständigkeit; beim russischen ist außerdem das spez. Gew. des nach W e g e r von Carbüren befreiten Öls nicht unter 0,800; b2) spez. Gew. unter 0,815: russisches Meteorkerosin (spez. Gew. des carbürfreien Öles nicht unter 0,800) oder galizisch (wenig kältebeständig).

Bei der Prüfung von Mineralölen auf Gegenwart von fetten Ölen mittels der L u x s c h e n Reaktion hat F. S c h w a r z <sup>67)</sup> die Beobachtung gemacht, daß, falls Fett in nur geringfügiger Menge, oder Harz oder auch Naphthensäuren zugegen sind, die Schaumbildung ganz unterbleiben kann.

Die bekannte Methode von S p i t z und H ö n i g zur Ausscheidung der unverseifbaren Mineralöle aus kompondierten Ölen will S. S a d t l e r <sup>68)</sup> dahin modifizieren, daß man die alkoholische Lösung nach erfolgter Verseifung mit 5–6 Volumina Wasser versetzt und, statt Petroläther, mit gewöhnlichem Äther ausschüttelt, wodurch jede Emulsionsbildung vermieden werden soll.

Beim Nachprüfen der im vorjährigen Berichte beschriebenen S c h u l t z s c h e n Reaktion fand C. K r a n z <sup>69)</sup>, daß die Rotfärbung der Petrolkohlenwasserstoffe, entgegen der Behauptung von S c h u l t z, nicht durch Verunreinigungen der Pikrinsäure, sondern auch durch chemisch reine Pikrinsäure, sowie durch andere Nitrophenole hervorgerufen wird.

Folgendes Verfahren wird von F. S c h u l t z <sup>70)</sup> zum Nachweis von Nitronaphthalin in Mineralölen empfohlen. 10 g Öl werden zusammen mit 0,5 g amerikanischem Harz bis 290–300° erhitzt, auf 80° abgekühlt, mit 4 g 10%iger Schwefelsäurelösung gut geschüttelt und in kochendem Wasserbade zum Absetzen gebracht; die wässrige Lösung gibt beim Zusatz einiger Tropfen kaltesättigter Bichromatlösung in Gegenwart von nur 0,05% Nitronaphthalin im Öl einen azurblauen Niederschlag.

Die von W. N o r m a n n <sup>71)</sup> vorgeschlagene Abänderung der M a r c u s s o n s c h e n Methode zur Bestimmung freier Säure in Konsistenzfetten ist nicht wesentlich und mag im Original nachgelesen werden.

Durch die von ihm vorgeschlagene Modifikation des S h u k o w s c h e n Verfahrens zur Schmelzpunktbestimmung von Paraffin glaubt R. K i ß l i n g <sup>72)</sup> nicht nur größere Sicherheit der Bestimmung, sondern noch einen weiteren Vorteil zu erreichen. Indem man nämlich nach dem Schütteln die Temperatur minutlich abliest, gewinnt man Kenntnis von der Dauer, innerhalb welcher die Temperatur des erstarrenden Paraffins konstant blieb; diese Dauer muß aber um so länger sein, je homogener die Zusammensetzung von Paraffin ist. Es ist möglich, daß auf solche Weise ein neues Krite-

rium zur Bewertung der Handelsparaffine gewonnen werden kann. Bei einer Paraffinprobe aus indischem Erdöl blieb die Temperatur 10 Minuten, bei einem galizischen Paraffin nur 5 Minuten lang konstant, während bei einer anderen Probe aus Galizien überhaupt kein Stillstehen des Thermometers beobachtet wurde.

Ein Apparat zur Bestimmung von Paraffin nach H o l d e s c h e r Methode, in der sowohl das Kühlen der alkoholätherischen Lösung, wie das Filtrieren und Auswaschen, in demselben cylindrischen von der Kältemischung allseits umgebenen Gefäß geschehen, wird von A. E i s e n s t e i n und F. Z i f f e r e r <sup>73)</sup> beschrieben.

Die von K. C h a r i t s c h k o f f <sup>74)</sup> als eine „Schnellmethode“ zur Bestimmung von Paraffin in Erdölen empfohlene Arbeitsweise: Abdestillieren der leichten Fraktionen (bis 270°), Reinigung des in Benzin gelösten Rückstandes mit Schwefelsäure, Abkühlen der mit 5 Volumina Petroläther verd. Lösung auf –5 bis –10° und Zentrifugieren in graduierten Röhrchen, scheint von der üblichen Arbeitsweise sich noch mehr durch ihre Ungenauigkeit, als durch größere Schnelligkeit zu unterscheiden.

(Schluß folgt.)

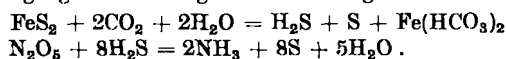
## Über die Entstehung von Ammoniak in eisen- und manganhaltigen Tiefenwässern.

Von Dr. H. NOLL.

(Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut in Hamburg (Direktor Professor Dr. Dunbar; Abteilungsvorsteher Professor Dr. Kister).)

(Eingeg. d. 6./6. 1910.)

In den Mitteilungen „aus der Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung 1909, Heft 12“ beschreibt H. K l u t die Entstehung von Ammoniak in eisen- und manganhaltigen Tiefenwässern, wie sie in der Literatur verschiedentlich theoretisch gedeutet worden ist. Der Vorgang soll nach folgenden Gleichungen verlaufen:



Dieser Frage ist K l u t näher getreten. Er hat Versuche über die Einwirkung von schwefelhaltigen Eisen- und Manganmineralien auf Kohlendioxyd und nitrathaltige Wässer angestellt und ist dabei zu dem Ergebnis gekommen, daß die Bildungen von Ammoniak auch in vitro unter gewöhnlichen Druckverhältnissen tatsächlich stattfinden sollen.

Die K l u t s c h e n Ergebnisse wurden von mir einer Nachprüfung unterzogen, da der oben genannte Vorgang über die Entstehung von Ammoniak interessierte, weil in hiesiger Gegend eine Reihe von Brunnen existiert, deren Wasser reichliche Mengen von Ammoniak aufweist. Ich verwandte für meine Nachprüfung Schwefelkies, den ich mir am hiesigen Platze verschafft hatte. Da sich K l u t s Ergebnisse nicht mit den meinigen deckten, so brachte

<sup>67)</sup> Ibid. 17.

<sup>68)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1909, 78.

<sup>69)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 409; diese Z. 22, 1373 (1909).

<sup>70)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 1093.

<sup>71)</sup> Chem. Revue 1909, 99; diese Z. 22, 1900 (1909).

<sup>72)</sup> Chem. Revue 1909, 266.

<sup>73)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 1330.

<sup>74)</sup> Njeftjanoje Djelo 1909, Nr. 11.