

## Chemie und Technologie des Erdöls im Jahre 1909.

Von L. GURWITSCH-St. Petersburg.

(Schluß von S. 1806.)

### IV. Fabrikation.

**D e s t i l l a t i o n.** Einen neuen Dephlegmator, der sich zur Fraktionierung von Naphthadestillaten besonders eignen soll, beschreibt M. Tichinsky<sup>75)</sup>. Das Wesentliche seiner Konstruktion besteht darin, daß der Dephlegmator von einem oben geschlossenen, unten mit dem Dampfraume der destillierenden Flüssigkeit kommunizierenden Mantel umgeben ist. Indem nun die Dämpfe in diesen Raum eindringen, schützen sie den Dephlegmator vor zu starker Abkühlung und verhüten dadurch vorzeitige Kondensation der hochsiedenden Fraktionen. Der Erfinder hofft, daß man mit Hilfe seiner Dephlegmatoren nicht nur eine viel bessere Trennung der Fraktionen erreichen, sondern sogar Schmieröle ohne Mitwirkung von Wasserdampf (!!) abzutreiben imstande sein wird. Das von ihm bisher vorgebrachte experimentelle Material läßt allerdings solche Hoffnungen kaum genug begründet erscheinen. Es ist nicht zu erkennen, welche Vorteile der Konstruktion von Tichinsky gegenüber der gewöhnlichen Isolationsweise der Dephlegmatoren eigen sein sollen. Aus den Versuchen von V. Herr<sup>76)</sup> wäre vielmehr zu schließen, daß die neue Isolationsmethode geradezu nachteilig wirkt; Herr fand nämlich, daß ein Gemisch von Benzol und Toluol mittels Tichinsky'schem Dephlegmator weniger vollständig in seine Bestandteile getrennt wird, als mit demselben Dephlegmator nach Abnahme des Dampfmantels; Herr erklärt dies Resultat durch das stetige Steigen der Temperatur innerhalb des Mantels.

Als Füllung für bekannte Monnetdephlegmatoren empfiehlt D. Gadaskin<sup>77)</sup> Aluminium statt Blei; für Laboratoriumsapparate soll sich dazu etwa 3 mm starker, in kleinere Stücke zerschnittenes Aluminiumdraht eignen. Gegen das Überfluten des unteren Endes des Dephlegmators mit kondensierter Flüssigkeit setzt hier Gadaskin einen mit der Spitze nach oben gerichteten Drahtkonus ein.

V. Herr<sup>78)</sup> findet, daß Kupfer, als Füllung im Monnetschen Dephlegmator, viel schlechter wirkt, als Blei, und glaubt damit bewiesen zu haben, daß auch das von Gadaskin vorgeschlagene Aluminium zu diesem Zwecke nicht tauge.

Der Dephlegmator von S. Aisimann und A. Abayi<sup>79)</sup> stellt einen vertikalen, durch eine Zwischenwand in zwei Kammern abgeteilten Zylinder dar; die Kammern sind mit horizontalen prismatischen oder dgl. Stäben gefüllt, welche als Widerstandselemente fungieren und die kondensierende Flüssigkeit in Tropfen festhalten sollen.

<sup>75)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 1909, 81, 387.

<sup>76)</sup> Trudi d. Bakuer Techn. Ges. 1909, Nr. 5 bis 6.

<sup>77)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 1909, 66.

<sup>78)</sup> Trudi d. Bakuer Techn. Ges. 1909, Nr. 5 bis 6.

<sup>79)</sup> Österr. Pat.-Anm. 5590/1908; Chem.-Ztg. 1910, Rep. 18.

Diese Konstruktion ist übrigens in Baku seit langem bekannt.

Die Rektifizierkolonne von Kubierschky, welche sich auch zum Rektifizieren von Benzinen eignen soll, bespricht eingehend E. Borrman<sup>n80)</sup>.

Zwei wichtige Zusatzpatente von F. Seiden-schunur<sup>n81)</sup> sind der weiteren Verbesserung seines im Hauptpatente Nr. 169 952 beschriebenen Destillationsverfahrens gewidmet. Dieses hauptsächlich zur Verarbeitung von deutschem (d. h. asphalt- und ölreichem) Petroleum bestimmte Verfahren besteht wesentlich darin, daß man kleine Mengen des zu verarbeitenden Rohmaterials in hoherhitzen Apparaten unter hohem Vakuum und Durchleiten von überhitztem Wasserdampf möglichst vollständig und plötzlich in Dampf verwandelt. Die Abänderungen die den Zusatzpatenten gemäß am Hauptverfahren getroffen werden, bestehen darin, daß statt auf Koks auf Asphalt gearbeitet wird, d. h. nicht sämtliche in Dampf überzuführende Stoffe zur Verdampfung gebracht, sondern ein kleiner Teil als Asphalt zurückgelassen wird. Dadurch läßt sich das Ergrühen des Zersetzungsgefäßes infolge Überhitzung der Bodenfläche vermeiden, die Verluste infolge Bildung von unkondensierbaren Gasen werden stark reduziert und das jedesmalige Entleeren des Destilliergefäßes nach beendigter Operation kann leicht mittels Durchblasen mit Dampf geschehen. Zur Erzielung guter Resultate ist die Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen notwendig, nämlich:

1. Einhaltung einer möglichst wenig schwankenden Temperatur von 380—400° im Zersetzungsgefäß.
2. Anwendung von stark überhitztem Wasserdampf (475—500°) in einer Menge, die nicht weniger als 30—40% des Rohöles beträgt.
3. Steigerung der Temperatur im Zersetzungsgefäß nach Beendigung des Einlaufens auf 420—430°, je nach der gewünschten Qualität des Asphaltes.
4. Anwendung eines Destilliergefäßes von möglichst großer Bodenfläche und möglichst geringer Höhe (z. B. 1,4—2 m Durchmesser und 0,8 m Höhe).
5. Einführung des Dampfes und des zu verarbeitenden Rohöles an möglichst vielen Stellen.
6. Die Röhren, durch welche die Oldämpfe und der überhitzte Wasserdampf in die Vorlage abgeführt werden, müssen bis fast auf den Boden reichen.

Um die gesamte Menge Asphalt am Boden des Gefäßes in lebhafter Bewegung zu halten und somit das Anbrennen zu verhindern, hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, die Auslässe des überhitzten Dampfes und des zu verarbeitenden Öles paarweise fast gegeneinander gerichtet, anzubringen und außerdem je einen Dampfaustritt mit einem Ölaustritt zu einem düsenartigen Gebilde in der Art eines Projektors zu verbinden. Bei der Inbetriebsetzung des Apparates läßt man, nachdem die Blase durch Außenfeuerung auf 100° erwärmt ist, zunächst ca. 200 kg vorerwärmtes Rohöl schnell einlaufen; dann wird unter fortwährender Einhaltung der Luftleere und Einblasen von Wasserdampf die Temperatur auf 380—400° gesteigert und frisches Öl eingelassen. Das schnelle Einlaufenlassen der ersten Portion Rohöl geschieht, um ein Überhitzen des

<sup>80)</sup> Chem.-Ztg. 1909, Nr. 47—48; diese Z. 22, 4161 (1909).

<sup>81)</sup> D. R. P. 215 611 und 215 612; diese Z. 22, 2340 (1909).

Bodens zu vermeiden. Bei weiteren Operationen wird zu demselben Zweck ein Teil von Asphalt der vorherigen Operation in der Blase zurückgelassen.

Das der „Apparatebaugesellschaft Köhn, G. m. b. H. in Berlin“ patentierte Verfahren<sup>82)</sup> zur Verdampfung von Flüssigkeiten, speziell zur Destillation von Erdöl, wird dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Destillation sich bildenden Dämpfe durch ein Überhitzersystem geführt und noch einmal im überhitzten Zustand mit dem Destillationsgut in Berührung gebracht werden. Der übrigens nicht ganz neue Gedanke, den teuren Wasserdampf durch den Öldampf selbst zu ersetzen, ist gewiß sehr verlockend; die Hauptschwierigkeit für die praktische Ausführung dieses Gedankens liegt natürlich in der leichteren Zersetzungslöslichkeit und großen Empfindlichkeit der Öldämpfe gegenüber Überhitzung; ob man mit Hilfe des im Patente der „Gesellschaft Köhn“ beschriebenen Apparates dieser Schwierigkeit Herr werden kann, erscheint sehr fraglich.

Die Bestrebung nach Verbilligung der Destillation hat zur Ausarbeitung von sogenannten regenerativen Destillationsverfahren geführt, deren Prinzip bekanntlich darin besteht, daß man die Wärme der aus der Destillierblase entweichenden Öl- und Wasserdämpfe zum Vorwärmen und Vordestillieren des der Blase zugeführten Öles benutzt. Die regenerative Destillation bietet, abgesehen von großer Ersparnis an Heizmitteln, auch noch den Vorteil einer größeren Produktivität der Destillierkessel. C. Halacea n u<sup>83)</sup> hat diese Frage an den rumänischen Fabriken, wo das regenerative Verfahren besondere Verbreitung gefunden hat, eingehend studiert und ist zu folgenden Resultaten gekommen: wenn man mit M die in 24 Stunden destillierte Ölmenge (in Waggonen), mit S die Heizfläche der Destillierkessel in Quadratmillimetern bezeichnet, so ist das Verhältnis M/S durchschnittlich: für kontinuierliche Destillation mit vertikalen und horizontalen Vorwärmern —0,15; dieselbe Destillation nur mit vertikalen Vorwärmern —0,1174; ohne Vorwärmer nur —0,0965.

In Rußland hat das regenerative Verfahren bisher nur auf einer — der den Wladikawkas-Eisenbahnen in Großny gehörenden — Fabrik Anwendung gefunden. Sonst auf allen russischen Fabriken wird nur die Wärme der abgehenden Ölrückstände (Mazut resp. Olgoudron) zum Vorwärmen von Rohöl ausgenutzt. Um die Frage über die praktische Durchführbarkeit eines vollständigen Regenerativsystems auf den Petroleumfabriken von Baku wurde in der russischen Fachpresse eine lebhafte Polemik<sup>84)</sup> geführt. Es würde uns zu weit führen, in die Details dieser Polemik einzugehen; es scheint sich daraus der Schluß zu ergeben, daß die Vorteile, welche man durch den Umbau der bestehenden Anlagen erhoffen darf, nicht so groß sind, als daß sie die großen, zu solchem Umbau erforderlichen Unkosten lohnend machen würden; auch befürchtet man mit Recht,

<sup>82)</sup> D. R. P. 215 005; diese Z. 22, 2433 (1909).

<sup>83)</sup> Les fabriques de pétrole de Roumanie 1909,

76.

<sup>84)</sup> Sadochlin, J. russ. phys.-chem. Ges. 1909, 335; Charitschkoff, Njeftjanje Djelo 1909, Nr. 8 u. 10; Lindemann, ibid. Nr. 19; Huchmann, ibid. Nr. 8, 11 u. 20.

dass durch Einführung von Regeneratoren einerseits die Apparate remontefähiger werden, andererseits die Qualität der Destillate, infolge unvermeidlicher Undichtigkeiten in den Vorwärmerröhren, geschädigt werden kann.

J. Eggleston<sup>85)</sup> ließ sich einen scheinbar wenig praktischen Apparat zur Nutzbarmachung des in Erdölen enthaltenen Schwefels patentieren: der sich bei der Destillation entwickelnde Schwefelwasserstoff soll aufgefangen und zu Schwefelsäure verbrannt werden.

Eine Art Crakingdestillation schlagen J. Noad und E. Townsend<sup>86)</sup> vor. Schwere Öldämpfe werden in eine mit Eisenspänen gefüllte und bis 480° erhitze Kammer geführt, worin eine Zersetzung in Kerosin und leichte Öle stattfindet. Die Eisenspäne sollen dabei katalytisch wirken und Absetzung freier Kohle verhüten. Die sich beim Zersetzungsvorprozeß bildenden Gase dienen zur Beheizung der Zersetzungskammer.

Der Zersetzungssapparat von J. Tanne und G. Oberländer<sup>87)</sup> stellt ein mit einer durchlöcherten Kupferschlange versehenes Gefäß vor; zwischen den Windungen der Schlange wird Sand eingeschüttet und das Gefäß mit Rohöl beschickt. Der Sand und das Öl werden durch den durch die Kupferschlange fließenden elektrischen Strom erhitzt und gleichzeitig aus den Öffnungen des Rohres Luft, Sauerstoff u. dgl. eingeblasen. Infolge Erhitzung und starker Reibung (?!) der fein verteilten Gase am Rohöl findet eine Dissoziation der Kohlenwasserstoffe statt, welcher eine Umwandlung in „technisch wertvolle“ Produkte, wie Ozokerit (?) und Bildung hochoxydierter, für die Seifenindustrie geeigneter Öle nachfolgt.

Schließlich soll noch die von G. von der Heyde<sup>88)</sup> vorgeschlagene Vorrichtung zur gefahrlosen Vernichtung der bei der Destillation von Mineralölen u. dgl. entstehenden Gase erwähnt werden.

R e i n i g u n g. Interessante Untersuchungen über den Raffinationsvorgang mit Schwefelsäure veröffentlicht F. Schultz<sup>89)</sup>. Von den erhaltenen, zum Teil allerdings nicht ganz neuen Resultaten mögen folgende erwähnt werden. Wenn man das Kerosindestillat mit Schwefelsäure kürzere Zeit als 5 Minuten schüttelt, bekommt das Destillat eine rötliche Farbe, welche auch bei Nachbehandlung mit Kalk nicht schwindet; auch setzt sich in diesem Falle das Säuregoudron schlecht ab. — Entgegen der oft geäußerten Meinung wird die Farbe des sauren Kerosindestillats durch Stehen (bis 90 Stunden) über Säuregoudron nicht beeinträchtigt, selbst dann nicht, wenn man das Destillat zum Schluß mit Säuregoudron schüttelt. Schüttelt man dagegen das Destillat mit Säuregoudron, nachdem man dieses mit 10—20% Wasser versetzt hat, so wird seine Farbe schlechter und zwar ungefähr von derselben Marke, welche eine von vornherein entsprechend verdünnte Säure ergeben würde. — Säuregoudron, bei der Behandlung des Kerosindestillats mit

<sup>85)</sup> Amer. 908 400; Chem.-Ztg. Rep. 1909, 74.

<sup>86)</sup> Franz. Patent 393 433.

<sup>87)</sup> Franz. Patent 393 047.

<sup>88)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 125.

<sup>89)</sup> Petroleum 5, 205 u. 446.

0,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten (diese 93,72%ig), übt beim wiederholten Schütteln mit frischem Destillat, noch beim 5. Gebrauch eine, wenn auch nur schwache reinigende Wirkung aus. — Bei der Raffination mit der Säure eines Kerosindestillats, welches mit Kalk schon vorbehandelt wurde, ergab sich eine im Verhältnis 70 : 91 bessere Farbe. — Bei 2- resp. 3- oder 4maliger Behandlung des Destillats mit je 0,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde jedesmal dieselbe Farbe erzielt, wie bei einmaliger Raffination mit 1 resp. 1,5 oder 2% derselben Säure. — Die Bildung von schwefliger Säure erwies sich bei gleicher Stärke der Säure und Dauer der Einwirkung von der Menge der Schwefelsäure unabhängig; bei 15 minutenlangem Schütteln bildeten sich ca. 0,004 g SO<sub>2</sub> pro 100 g Kerosindestillat, nach 22 Stunden in Ruhe — 0,01 g. — Was die theoretischen Schlüssefolgerungen, welche Schultz aus seinen Versuchen zieht, betrifft, so faßt er sie in folgenden Worten zusammen: „das unraffinierte Mineralöl stellt ein Oleosol von hochmolekularen (eventuell O-, S-, N-haltigen) Kondensationsprodukten dar... Bei der Raffination der Destillate mit konz. Schwefelsäure werden diese kolloid gelösten Stoffe teilweise abgeschieden, indem deren Acidosol in der Schwefelsäure gebildet wird... Nebst dem kommen auch chemische Prozesse zur Geltung... Die Ausflockung der kolloid gelösten Harze, Peche und Asphaltstoffe durch die konz. Schwefelsäure ist jedoch der wesentlichste Vorgang der sauren Raffination der Mineralöle... Ob der Raffinationsvorgang unter die Adsorptionserscheinungen zu rechnen ist oder nicht, hat für uns vorläufig keine Bedeutung, da man über das Wesen der Adsorptionserscheinungen selbst noch im Unklaren ist. Soviel ist jedoch gewiß, daß bei diesem Vorgange die Oberflächenwirkungen den entscheidenden Einfluß haben.“ Seine letzte Behauptung sucht Schultz durch den Umstand zu stützen, daß die Gleichung, welche aus seinen Versuchen abgeleitet werden kann, nämlich:

$$C_p = 0,0267 C_s^{0,408}$$

(C<sub>p</sub>= Konzentration des Petroleosols der Asphaltstoffe, C<sub>s</sub> die des Acidosols) in ihrer Form mit der bekannten Adsorptionsisotherme übereinstimmt. Ferner soll dafür auch der Umstand sprechen, daß „man das Mineralöl auch mit Blutlaugensalzrückständen, Floridasilicat usw. entfärbten, d. i. von kolloiden Asphaltstoffen befreien kann, wobei gewiß keine chemischen Prozesse mitwirken.“ Trotz dieser Argumente scheinen uns die Behauptungen Schultz's doch zu gewagt und übertrieben zu sein. Es ist höchstwahrscheinlich, daß bei der sauren Raffination der Mineralöle die Ausflockung kolloidaler Asphaltstoffe mit im Spiele ist; die Hauptrolle fällt aber dabei ganz gewiß chemischen Prozessen der Polymerisation, Sulfurierung u. dgl. zu; daß dem so ist, kann man sich überzeugen, sobald man die chemische Natur des gebildeten Säuregoudrons näher ins Auge faßt; schon der Umstand, daß dieses Goudron nach vollständigem Auswaschen der überschüssigen Säure mit kaltem und kochendem Wasser noch sehr große Mengen organisch gebundenen Schwefel enthält, beweist zur Genüge, daß chemische Prozesse bei der Raffination nicht „nebst dem“ zur Geltung kommen, sondern eine vorherrschende Rolle spielen.

Das hervorragend interessante, im vorjährigen Berichte bereits erwähnte Raffinationsverfahren von L. Edelen ist in mehreren Publikationen ausführlicher beschrieben worden<sup>90</sup>). Das wesentliche bei diesem Verfahren ist Anwendung genügend großer Mengen flüssiger Schwefelsäure, damit sich zwei Schichten bilden: unten — Lösung der ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe in Schwefelsäure, oben — das gereinigte Öl. Ist dagegen die Menge der Schwefelsäure zu klein, so löst sie sich im Öl klar auf und die Trennung in Schichten bleibt aus. Z. B. soll Kerosindestillat von Bustenarie vom spez. Gew. 0,820—0,823 zuerst mit 3/4 Gew.-Teilen, dann noch zweimal mit je 1/4 Gew.-Teil SO<sub>2</sub> bei —10° behandelt werden; nach der Trennung in zwei Schichten wird ein Brennöl vom spez. Gew. 0,802—0,803 erhalten, welches nun von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen befreit ist und nach Abtreiben von gelöster Schwefelsäure und Waschen mit Ätznatron wie gutes pennsylvanisches Kerosin brennt. Aus der unteren Schicht gewinnt man nach Abtreiben der schwefligen Säure ein Gemisch von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen vom spez. Gew. 0,860—0,865. Nach einer Mitteilung im „Petroleum“ (4, 939) soll das Verfahren von Edelen auf der rumänischen Fabrik „Vega“ zur Prüfung in großem Maßstabe gelangen.

C. Robinson<sup>91</sup>) ließ sich ein Verfahren zur Raffination des schwefelreichen Petroleums von Lima patentieren. Er fand nämlich, daß gewisse darin enthaltene S-Verbindungen sich durch gewöhnliche 92,5—93%ige Schwefelsäure nicht, wohl aber durch 98%ige entfernen lassen. Das Öl wird daher zuerst mit solch starker Säure bei 3—15° behandelt, dann redestilliert, mit gewöhnlicher Säure raffiniert und schließlich mit Dampf durchgeblasen; der Schwefelgehalt fällt von 0,346 auf 0,05%.

Der Vorschlag Schultz's, Ätznatron bei der alkalischen Reinigung der Destillate durch trocken gelöschten Kalk zu ersetzen<sup>92</sup>), wird kaum Eingang in die Praxis finden, schon wegen der großen Schwierigkeiten beim Trennen der Kalkseife vom Öl. Schultz will dieses mit Hilfe von Filterpressen bewerkstelligen und „das wahrscheinlich noch trübe Filtrat zur vollständigen Klärung über die auch jetzt gebrauchten (?) Filter führen.“ Daß Filterpressenarbeit nicht zu den billigsten gehört, daß Kalkseifen die Tücher in kürzester Zeit verstopfen würden usw., scheint dem Autor keine Sorge zu machen. Auch ist Schultz, wenn er glaubt, die von ihm vorgeschlagene „trockene“ Raffination sei von der seit lange bekannten Kalkreinigung „ganz verschieden“, im Irrtume. Noch im Jahre 1894 hat in Baku eine Kommission der Technischen Gesellschaft die Reinigung von Kerosindestillat mit trocken gelöschtem Kalk untersucht und kam zu folgenden Schlüssen: zur Reinigung werden im Sommer 3%, im Winter 5—6% CaO gebraucht;

<sup>90</sup>) Rev. pétr. 1909, 481; Monit. pétr. 1909, 965; D. R. P. 216 459 der „Diskontogesellschaft in Berlin.“

<sup>91</sup>) Amer. 910 584; Chem.-Ztg. Rep. 1909, 194.

<sup>92</sup>) Petroleum 5, 86.

die Raffination geht sehr langsam vor sich, die Agitatoren lassen sich sehr schwer reinigen, das Destillat klärt sich sehr langsam auf, Verluste an Kerosin betragen bis 5% (!), eine Nachreinigung mit Ätznatron ist nicht zu umgehen. Diese Übelstände erklären zur Genüge, warum die Kalkreinigung in Baku nur auf einer Fabrik Verwendung gefunden hat und in der letzten Zeit auch von dieser verworfen worden ist.

Wohl ebenso aussichtslos ist der Vorschlag<sup>93)</sup>) A. Lidooffs, Rohnaphtha vor der Destillation durch mit Kalk gefüllte Türme zu leiten, um es von Naphthensäuren zu befreien. Gelöschten, d. h. pulverförmigen Kalk oder gar Kalkmilch zu verwenden, verbietet sich hier von selbst, ungelöschter aber reagiert viel zu langsam, unvollständig und nur auf seiner Oberfläche.

Die von der Firma Gebr. Körting<sup>94)</sup>) vorgeschlagene Verwendung ihrer bekannten Streudüsen zum Auswaschen von sauren und alkalischen Destillaten mit Wasser verdient volle Beachtung.

Die Firma „Vereinigte Chemische Werke Charlottenburg“ wollen die ihr patentierten und unter dem Namen „Lucidol“ verkauften organischen Superoxyde (z. B. Benzoylsuperoxyd u. dgl.) auch zum Bleichen von Mineralölen verwenden<sup>95)</sup>.

Der Artikel L. Mazet<sup>96)</sup>): „Neuere Fortschritte in den Reinigungsmethoden der Mineralöle,“ möge im Original nachgelesen werden.

**Benzin.** Eine Übersicht der in England gebrauchten Benzine gibt B. Blount<sup>97)</sup>. Es wurden 19 Proben von 7 Firmen untersucht; das spez. Gew. variierte zwischen 0,700 und 0,739; Siedebeginn zwischen 55 und 70°; bis 100° destillierten 39—86,5%, über 133° — 0,5—5,0%. Der Wärmeeffekt aller Benzine war fast gleich: 11 152 bis 11 302 Cal.

S. Kartaschoff<sup>98)</sup> schlägt vor, für Luftfahrtmotoren besonders leichtes Benzin (spez. Gew. 0,640—0,680) zu fabrizieren. Dieses Benzin, für welches K. bereits den Namen „Aerolin“ ersonnen hat, würde einen besonders hohen Wärmeeffekt (gegen 12 000 Cal.) aufweisen. Zu seiner Gewinnung müßte man die Naphthareservoir und Empfangskästen hermetisch abschließen und für eine Nachkühlung der in gewöhnlichen Wasserkühlern nicht kondensierten Gase mit künstlichen Kältelösungen sorgen.

S. Lenartowicz<sup>99)</sup> hat entsprechende Fraktionen französischer und galizischer Benzine einer vergleichenden Untersuchung unterzogen und fand, daß die durchschnittliche Differenz zwischen der Anfangs- und Endtemperatur bei den französischen Proben 45°, bei den galizischen nur 19° betrug. Die aus Frankreich stammenden Proben wurden dort einem Benzinapparate (welchem?), die gleich schweren galizischen — einem Heckmannschen Apparate direkt entnommen.

Interessante Angaben über die Angriffsbarkheit

verschiedener Benzine durch rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) bei —10° (I), sowie rauchende Schwefelsäure (II) finden wir in der Abhandlung von J. Marcusson<sup>100)</sup> über Terpentinöl und Terpentinölersatzmittel:

	Abnahme in Volum-%	I	II
Pensylvan. Benzin (100—150°)	10	—	—
Russisches Benzin 100—180° (Balachang)	10	8	—
Galizisches Benzin 100—180° (Schodnika)	15	—	—
Galizisches Lackbenzin 100—180°	20	17	—
Galizisches Lackbenzin 100—180°	18	20	—
Borneobenzin 150—180°	40	—	—
Sumatra, leichtes 120—170°	23	41	—
Sumatra, schweres 150—180°	35	22	—

**Schmieröle.** A. Nastjukoff<sup>101)</sup> hat eine Reihe amerikanischer und russischer Schmieröle einer vergleichenden Prüfung auf ihr Verhalten gegenüber der „Formolitreaktion“ unterworfen und kommt zum Schlusse, daß die amerikanischen Zylinderöle im Gegensatze zu den russischen eine bestimmte Gruppe von Schmierölen bilden und zwar deshalb, weil ihre Formolitzahlen in sehr engen Grenzen liegen, während die Formolitzahlen der russischen Zylinderöle viel größere Schwankungen aufweisen und zudem viel niedriger liegen. Dasselbe gilt für die gewöhnlichen russischen und amerikanischen Maschinenöle. Dieser Schluß Nastjukoffs scheint uns, bei aller Anerkennung der Wichtigkeit seiner Untersuchungsmethode, doch nicht ganz begründet zu sein, denn es ist kaum statthaft, eine Reaktion, deren Natur noch ganz im Dunkeln liegt, und die notorisch mit ganz verschiedenartigen Körpern vor sich gehen kann, zur Richtschnur für eine Klassifikation zu nehmen. Merkwürdig erscheint der Umstand, daß die amerikanischen Zylinder- und Maschinenöle viel höhere Formolitzahlen als die russischen aufweisen, obwohl doch die ersteren aus einem Erdöl stammen, welches viel reicher an gesättigten Kohlenwasserstoffen als das russische ist.

S. Gomberg<sup>102)</sup> hat den Einfluß untersucht, welchen das Erhitzen unter Druck auf Spindel- und Maschinenöl ausübt. Die Versuche wurden in einem mit etwas Wasser beschickten Autoklaven bei Drucken von 10—50 Atm. ausgeführt. Gegen Erwarten erwiesen sich die genannten Öle gegenüber solcher Behandlung sehr widerstandsfähig; beim Spindelöl stieg nach 25stündigem Erhitzen (je 5 Stunden bei 10, 20, 30, 40 und 50 Atm.) die Viscosität von E.<sub>20</sub> = 13,2 auf E.<sub>20</sub> = 14,0, die Jodzahl fiel von 22,0 auf 21,2; das Maschinenöl hatte vor Erhitzen Viscosität E.<sub>20</sub> = 52,0 und Jodzahl 28,9; nach Erhitzen — E.<sub>20</sub> = 54,4, Jodzahl 25,5.

J. Marcusson<sup>103)</sup> untersuchte 8 verschiedene Marineöle und fand folgendes: spez. Gew. variierte von 0,9151—0,9287; Gehalt an geblasenem Rüböl war 23—26% (in einer Probe 30%); Jodzahl des Säuregemisches aus Rüböl variierte von 50,9—80,7, Gehalt an Oxysäuren von 15,3—26%.

<sup>93)</sup> Njeftjanjo Djelo 1909, Nr. 2.

<sup>94)</sup> Petroleum 5, 212.

<sup>95)</sup> D. R. P. 214 937.

<sup>96)</sup> Monit. pétr. 1909, 1045.

<sup>97)</sup> Inst. Automob. Engin. 1909; ref. nach J. Soc. Chem. Ind. 1909, 418.

<sup>98)</sup> Trudi der Terschen Techn. Ges. 4, 95. (1909).

<sup>99)</sup> Österr. Chem. Ztg. 1909, Nr. 11.

<sup>100)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 979.

<sup>101)</sup> Petroleum 4, 1336.

<sup>102)</sup> Njeftjanjo Djelo 1909, Nr. 24.

<sup>103)</sup> Chem. Revue 1909, 47.

Das ausgeschiedene Mineralöl war vom spez. Gew. 0,901—0,905.

F. Schwarz<sup>104)</sup> fand bei der Untersuchung von 72 komoundierten Zylinderölen, daß der Fettgehalt nur in 10 Proben (und zwar älterer Provenienz) 15% überstieg; in den meisten schwankte er zwischen 3 und 7%. Die meisten Öle enthielten als Zusatz Knochenöl, und nur in dreien war außerdem noch Rüböl enthalten.

Zur Darstellung von dauerhaft nicht entmischarbaren Graphitölen verfährt E. Acheson<sup>105)</sup> in der Weise, daß er den Graphit zuerst mit einer wässrigen Lösung von Tannin, Gerbsäure u. dgl. behandelt, wobei der Graphit in äußerst feinflockigen Zustand übergeht, und dann die entflockte wässrige Paste direkt innig mit Öl durchmischt; hierbei wird das Wasser vom Öl vollständig verdrängt, ohne daß der Graphit seine entflockte Form verliert, und man erhält eine sehr beständige Mischung von Öl mit Graphit.

Paraffin und Vaseline. Einen interessanten Artikel über „die nadelförmigen Paraffinkristalle und ihre Bedeutung für das schottische Schwitzverfahren“ veröffentlicht E. Pyhal<sup>106)</sup>. Wie der Verf. ausführt, ist die Bildung von blättrigen Krystallen für das Schwitzen von Paraffin außerordentlich schädlich, kann sogar unter Umständen das Verfahren undurchführbar machen. Die in Blättchen krystallisierende Masse bildet nämlich beim schnellen Abkühlen in Trögen eine homogene Masse, welche beim Schwitzen durchweg weich und schmierig wird; beim langsamen Kühlen bilden sich schöne große Blätter, welche sich aber horizontal legen und von den umhüllenden ölichen Bestandteilen stark angegriffen werden; das Schwitzen dauert daher sehr lange (2—3 Wochen) und ergibt trotzdem nicht ganz reines Paraffin. Wird dagegen die Krystallisation richtig durchgeführt, so bilden sich 15—20 mm lange und 0,5—1 mm dicke, blendend weiße Paraffinnadeln, die die ganze Masse des Kuchens durchdringen, während die Zwischenräume mit erstarrtem Öl und Weichparaffin erfüllt sind; diese fließen dann beim Schwitzen leicht heraus und das fertige Produkt ist vollkommen weiß und transparent.

R. Löwi<sup>107)</sup> bringt an den Ablaufröhrchen der Schwitzkammertassen eine Luftsaugung, wodurch der Schwitzprozeß beschleunigt werden soll.

Ein Kühlverfahren zur fraktionierten Gewinnung von Paraffin unter gleichzeitiger Rückkühlung des ausgenutzten Kühlmittels haben D. Pijzel und Ph. Porges<sup>108)</sup> zum Patent angemeldet.

L. Singer<sup>109)</sup> untersuchte nach Holdes (und zum Teil auch Zalozieckis) Methode verschiedenste Paraffine auf ihren Gehalt an Öl und kommt zum Schluß: „alle Paraffine, einerlei welcher Provenienz, ob amerikanische oder

aus Braunkohlen, zeigen, auch wenn sie transparent sind, nach der angegebenen Methode einen Ölgehalt. Es muß daher entweder die Methode dahin ausgebaut werden, daß das, was hier als „Ölgehalt“ angesprochen wird, genau definiert werde, oder es muß ein gewisser Prozentsatz an diesem, nach dieser Methode konstatierten „Ölgehalt“ als handelsüblich zulässig erklärt werden. Die obere Grenze wäre bei Paraffinen mit 2—2½% nicht zu hoch gegriffen.“ Interessant ist auch zu vermerken, daß Singer bei opaken und auch bei transparenten Paraffinen gleichen Ursprungs ziemlich gleichen Ölgehalt fand; bekanntlich wird ja oft die Meinung ausgesprochen, daß das Opakwerden von Paraffin gerade vom Ölgehalt herrührt.

Nach einer Mitteilung von K. Charitschko<sup>110)</sup> soll es möglich sein, durch vorsichtiges Destillieren unter gutem Vakuum und mit genügender Menge Wasserdampf die Umwandlung der amorphen Protoparaffine des Rohöls in kristallinisches Pyroparaffin zu vermeiden und auf diese Weise Vaseline zu erhalten. Aus Grosny-Masut spez. Gew. 0,909 wurden bei 2—3 Pf. Druck und unter Durchleiten von 120% Wasserdampf bei 235—270° 24,4% Vaseline, Schmp. 22°, erhalten.

O. Kulka<sup>111)</sup> untersuchte unter Mikroskop das „Fetronum puris Liebreich“ — ein Gemisch von Vaseline mit 5% Stearanilid — und konnte dabei einzelne Krystalle des Anilids deutlich unterscheiden; man hat es somit im genannten Produkt nicht mit einer Lösung, sondern mit einem mechanischen Gemisch zu tun (vgl. ältere Polemik zwischen Graefe und Spiegel<sup>112)</sup> über die Natur der Gemische von Paraffin mit Aniliden).

A Fälle. Sein im vorjährigen Berichte erwähntes Verfahren zur Verarbeitung von Säuregoudron ergänzt G. Stolzenwald<sup>113)</sup> mit dem Hinweis, daß man stark harzhaltige Säuregoudrone zuerst mit Wasser verdünnen, flüchtige Öle mit Dampf abtreiben, das Goudron vom Wasser trennen und es erst dann in früher beschriebener Weise behandeln soll.

Die „Starea Romana Petroleum-Gesellschaft“<sup>114)</sup> schlägt vor, Säuregoudron mit Wasser zu verdünnen und die vom Goudron getrennte „schwarze“ Säure kontinuierlich und unter Einleiten von Luft in einen Kessel zufüllen zu lassen, in welchem sie konz. Schwefelsäure beim Sieden erhalten wird.

K. Charitschko<sup>115)</sup>, durch die weiter zu besprechende Arbeit Seiden schnurs angeregt, erneuert seinen alten Vorschlag betr. Verwertung von Naphthensäuren zur Holzimprägnierung. Am besten soll sich dazu eine 2%ige Lösung von Kupfersalz in Ligroin eignen.

Nach einer Patentanmeldung von T. Goldstern<sup>116)</sup> soll es möglich sein, die durch Ausfällen der geklärten Natronabfallaugen der Petrol-

<sup>104)</sup> Mitteig. v. Materialprüfungsamt 1909, 19.

<sup>105)</sup> D. R. P. 218 218.

<sup>106)</sup> Petroleum 4, 1392.

<sup>107)</sup> Österr.-Pat.-Anm. 909—08. Zus. z. Österr. Pat. 33 943. Chem.-Ztg. Rep. 1909, 146.

<sup>108)</sup> Österr. Pat.-Anm. 277/1907, Chem.-Ztg. Rep. 1909, 394.

<sup>109)</sup> Petroleum 4, 1038; diese Z. 22, 1771 (1909).

<sup>110)</sup> Ingenieur (russisch) 1909, 64.

<sup>111)</sup> Chem. Revue 1909, 30.

<sup>112)</sup> Chem.-Ztg 1904, 1144; 1906, 1235; 1907, 100 usw.

<sup>113)</sup> D. R. P. 213 589; diese Z. 22, 2249 (1909).

<sup>114)</sup> Österr. Pat.-Anm. 4820/1909; Chem.-Ztg. Rep. 1909, 13.

<sup>115)</sup> Trudi der Terschen Techn. Ges. 3, 90 (1909).

<sup>116)</sup> Seifensiederztg. 1909, 743.

raffination mittels löslicher Alkalialalte erhaltenen, riechenden, kolloidalen Substanzen durch Behandeln mit heißer Luft und überhitztem Dampfe in Gegenwart starker Lauge in feste und geruchlose, in Wasser unter Schaumbildung lösliche Körper überzuführen.

Verschiedenes. H. Gillett<sup>117)</sup> untersuchte 14 verschiedene Konsistenzfette auf ihre Schmierfähigkeit mittels der Thurstonischen Prüfmaschine. Ein Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt (dieser variierte von 47—102°) und Schmierfähigkeit wurde nicht gefunden. Die kleinste Reibung wiesen zwei mit Natronseifen dargestellten Fette auf; Fette mit Kalk-, Blei- und Kaliseifen schmierten weniger gut.

A. Lidooff<sup>118)</sup> schlägt vor, zur Bereitung von Konsistenzfetten getrocknete und bei 150—160° entwässerte Kalkseifen der Kerosinsäuren zu verwenden. Die Seifen lösen sich in Mineralölen wenig, in vegetabilischen Ölen dagegen viel leichter auf.

Das viel reklamierte und als reines Pflanzenfett aus Canada auf den Markt gebrachte „Calypsol“ hat sich als ein aus gewöhnlichem Mineralöl und Seifen bestehendes Konsistenzfett entpuppt; nach einer Analyse von Wellwater<sup>119)</sup> enthält es 73,5% Mineralöl, 16,57% Kaliseife, 3,33% Kalkseife und 6,6% Glycerin.

Als Elixierungsmittel beim Parfümieren der Mineralöle mit verschiedenen Riechstoffen empfiehlt L. Leffer<sup>120)</sup> höhere Fettsäuren, besonders die Stearinsäure.

Fluorescenz der Mineralöle kann, wie F. Schultz<sup>121)</sup> angibt, ebenso wie durch Nitronaphthalin, auch durch andere stark lichtbrechende Körper (Nitrobenzol, Anilin u. dgl., besonders auch Schwefelkohlenstoff) verdeckt werden.

Zur Gewinnung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus gewissen (z. B. kalifornischen und japanischen) Erdölen erhitzt E. Starke<sup>122)</sup> die zwischen 130 und 280° siedenden Fraktionen mit 30% Schwefelsäure (96%ig) bei 70—130°, bis zum Aufhören der Entwicklung von schwefliger Säure. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe werden dabei sulfoniert.

F. Seiden schnur<sup>123)</sup> gewinnt ein neues Holzkonservierungsoil durch Destillation von Rohöl mit Schwefel. Das Rohöl wird auf ca. 150° erwärmt, dann 2% Schwefel eingetragen und bis auf 280° erhitzt; Destillate, welche dabei von 210° an übergehen, werden wieder mit dem Kesselrückstand vereinigt. Das Produkt, vom Erfinder „S-Öl“ genannt, ist eine klare, in Chloroform, Benzol und Äther lösliche Flüssigkeit von stark antiseptischen Eigenschaften und soll sich, im Gegensatz zu gewöhnlichen Erdölprodukten, zur Holzkonservierung sehr gut eignen.

<sup>117)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1909, 351.

<sup>118)</sup> Njeftjanoje Djelo 1909, Nr. 10.

<sup>119)</sup> Seifensiederzg. 1909, 1253.

<sup>120)</sup> D. R. P. 205 883; diese Z. 22, 654 (1909).

<sup>121)</sup> Petroleum 5, 205.

<sup>122)</sup> Amer. Pat. 913 780; Chem.-Ztg. Rep. 1909, 209.

<sup>123)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 701; diese Z. 22, 2445 (1909).

H. Hughe und H. Hale<sup>124)</sup> schlagen vor, Erdöl (resp. Masut) zur Reduktion von Zinkerzen zu verwenden. Betreffende Versuche, die im Laboratorium sehr ermutigende Resultate ergeben haben, sollen nun im Großen weitergeführt werden.

Ein Verfahren zur Ölgaserzeugung, wobei Nebenbildung von Teer vermieden werden soll, beschreibt A. Davis<sup>125)</sup>. Das Öl wird dabei, statt mit Dampf, mit Luft zerstäubt; die theoretische Erklärung, welche der Verf. seinem Verfahren gibt, ist folgende. Bekanntlich wird die Teerbildung auf die Polymerisation der hochmolekularen ungesättigten Verbindungen zurückgeführt. Der durch die Luft mit eingeführte Sauerstoff sättigt nun diese freien Valenzen der Kohlenwasserstoffe unter Bildung hydroxylierter Körper, so daß die Möglichkeit einer Polymerisation fortfällt. Bei der Aufspaltung im weiteren Verlaufe des Vergasungsprozesses entstehen dann niedrigmolekulare ungesättigte Verbindungen, speziell Äthylen und Acetylen, an denen das Gas sehr reich ist. Eine Betriebsanalyse des auf solche Weise erhaltenen Ölgases zeigte folgende Zusammensetzung:

CO <sub>2</sub>	2,0%
CO	1,5%
N	30,0%
H	5,5%
CH <sub>4</sub>	35,0%
In Brom lösliche Kohlenwasserstoffe	25,5%
Sonstige schwere Kohlenwasserstoffe	0,5%

Über Herstellung eines mineralölhaltigen Brennstoffes aus Torf teilt V. Zaire<sup>126)</sup> folgendes mit. Die bisher angestellten Versuche, Torf mit Rohöl oder Masut zu mischen, sind wirtschaftlich fehlgeschlagen, weil man von einem zu teuren Material, nämlich dem trockenen Torf, ausging. Wie der Verf. aber fand, läßt sich auch nasser Torf in den gewöhnlichen Formmaschinen glatt mit Ölen mischen, wobei das Öl in Form einer Emulsion vom Torf festgehalten wird, ohne daß das Trocknungsvermögen des Torfes darunter leidet. Man kann Torf (auf trockenen Zustand berechnet) und Öl im Verhältnis von 1 : 1 mischen, ohne befürchten zu müssen, daß durch Druck oder Wärme das Öl vom Torf abgegeben wird. Die Hygrokopizität des Öltorfes ist wesentlich geringer als die des gewöhnlichen Torfes; seine Oberfläche färbt weder ölig, noch schwarz ab; der Verbrennungswert beträgt auf trockenes Material berechnet 7000 bis 8000 Cal.

Laut einem Vorschlage S. Kartaschoffs<sup>127)</sup> soll die Reinigung der Eisenbahnzisternen für Transport der Petroleumprodukte nicht, wie allgemein üblich, durch Waschen und Abreiben mit kaltem Kerosin, sondern mittels Wasser- und Öldampfes geschehen, wodurch man einerseits eine gründlichere Reinigung erzielt, andererseits die Arbeitszeit ganz bedeutend verkürzt. Es ist übrigens zu bemerken, daß dies von Kartaschoff als neu zum Patent angemeldete Verfahren von der Ge-

<sup>124)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1909, 788.

<sup>125)</sup> Engin. News 62, 24 (1909); ref. nach Petroleum 5, 518.

<sup>126)</sup> Petroleum 4, 739.

<sup>127)</sup> Trudi der Terschen Techn. Ges. 3, 130 (1909).

sellschaft Gebr. Nobel bereits seit Jahren angewendet wird.

Der Londoner Vortrag von B. Redwood<sup>128)</sup> über flüssige Brennstoffe sowie der nichts Neues bringende Artikel E. Pyhälä<sup>129)</sup> über die Verbrennungsvorgänge bei der Rohölheizung mögen in Originalen nachgelesen werden. [A. 96.]

## Eine neue Methode zur Bestimmung von Schwefel in Kiesen, Abbränden und Sulfaten.

Bericht aus dem Laboratorium der chemischen Fabrik Friedrich Curtius, Duisburg.

Von A. ZEHETMAYR.

(Eingeg. 1. 8. 1910.)

Die bisher gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung von Schwefel in Kiesen und Abbränden beruhen auf der Oxydation desselben und Bestimmung der entstandenen Schwefelsäure mittels Chlorbarium oder auf maßanalytischem Wege. Man könnte sie als Oxydationsmethoden bezeichnen.

Die am meisten angewandten sind wohl die Methoden von Luhge und von J. Watson. Beide sind sowohl für Kiese wie für Abbrände verwendbar, die letztere nach der Verbesserung von Lungé-Stierlin<sup>1)</sup>. Die meisten anderen Verfahren, wie die Benzidinmethode, die nach Friedheim und Nydegger<sup>2)</sup> auch für Pyrite verwendbar ist, unterscheiden sich von dem von Lungé angegebenen nur in der Art der Schwefelsäurebestimmung. Liefern auch die meisten der bekannten Methoden gute Resultate, so beansprucht ihre Ausführung stets ziemlich lange Zeit, und insbesondere für technische Analysen wäre es wünschenswert, ein Verfahren zu besitzen, das in kürzerer Zeit zum Ziele führt, ohne daß die Genauigkeit leidet.

An den Oxydationsmethoden dürfte eine wesentliche Verbesserung wohl kaum möglich sein. Gelingt es jedoch, den Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff frei zu machen, so liegt schon in dem Umstande eine wesentliche Abkürzung, daß man das Resultat auf maßanalytischem Wege erfahren kann.

Diese Überlegung veranlaßte mich, einige Versuche anzustellen, und zwar zunächst mit Abbränden. Behandelt man einen Abbrand von Schwefelkies mit Salzsäure, so geht er um größten Teil in Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Aber nur ein geringer Teil des Schwefels wird in dieser Form frei; die Lösung enthält nicht bloß noch die in Abbränden enthaltenen Sulfate, sondern auch freien Schwefel. Letzterer dürfte wohl sekundär durch Oxydation von Schwefelwasserstoff durch das gebildete Eisenchlorid entstehen. Verhindert man diese Oxydation durch Zusatz von etwas Zink oder Eisenpulver, wodurch das Eisenchlorid reduziert wird, so wird bedeutend mehr Schwefelwasserstoff frei. Die Sulfate werden natürlich auch auf

diese Weise nicht angegriffen. Wohl aber gelingt es, dieselben zu reduzieren, wenn man den Abbrand mit einem der genannten Metallpulver — am geeignetsten hat sich Eisenpulver erwiesen — mischt und glüht. Gleichzeitig wird auch das Eisenoxyd reduziert, und es liegt nach dem Glühen im wesentlichen ein Gemisch von Eisenoxydul, Eisensulfür und überschüssigem Eisenpulver vor.

Behandelt man jetzt mit Salzsäure, so wird aller Schwefel als Schwefelwasserstoff frei. Der Abbrand löst sich, abgesehen von der Gangart, vollständig auf; die Lösung ist klar und farblos und enthält keine Spur von Schwefelsäure oder Schwefel.

Der freigewordene Schwefelwasserstoff, der mit dem gleichzeitig gebildeten Wasserstoff entweicht, kann aufgefangen und nach einer der bekannten Methoden am besten wohl durch Titration mit Jodlösung bestimmt werden.

Behandelt man Schwefelkies in der angegebenen Weise, so wird er ebenfalls durch Salzsäure vollständig gelöst ohne Schwefelabscheidung. Offenbar findet auch hier eine Art Reduktion statt, indem den höheren Sulfiden des Eisens ein Teil ihres Schwefels entzogen wird.

Waren die in den Abbränden enthaltenen Sulfate durch die Behandlung mit metallischem Eisen reduziert worden, so war die Annahme naheliegend, daß es auch gelingen müßte, Sulfate auf diese Weise zu analysieren. Die Versuche nach dieser Richtung sind zwar noch nicht abgeschlossen, doch zeigen die unten angeführten Resultate, daß es in der Tat gelingt. Selbst Alkalisulfate lassen sich zu Sulfiten reduzieren.

Auch dürfte die Methode nicht bloß auf Schwefelkiese und Abbrände von solchen in ihrer Anwendung beschränkt: ein, sondern auch für andere schwefelhaltige Mineralien und deren Röstprodukte, wie Zinnober, Kupferkies, Zinkblende verwendbar sein.

Ebenso scheint es nach einigen, allerdings nur qualitativ durchgeführten Versuchen zu schließen, nicht ausgeschlossen, daß es auch gelingt, in Steinkohlen, Kautschuk und anderen organischen Substanzen den Schwefelgehalt auf diese Weise zu ermitteln.

Zur Ausführung der Analysen verfuhr ich folgendermaßen: 0,5 g der fein gepulverten Substanz werden in ein einseitig geschlossenes Glasröhrchen von 60—70 mm Länge und 7—8 mm Weite gebracht, am bequemsten in der Weise, daß man auf einem Stückchen Glanzpapier abwägt und die Substanz in das Gläschen gleiten läßt. Dazu gibt man die gleiche bis doppelte Menge schwefelfreies Ferrum reductum, mischt mittels eines zu einem Häckchen gebogenen Platindrahtes, den man rasch dreht, alles gut durcheinander und überschichtet noch mit etwas Eisenpulver. Mit dem anderen Ende des Drahtes bohrt man einen Kanal durch das Gemisch an der Glaswand entlang, faßt das Gläschen am oberen Ende mit einer Zange und erhitzt es kurze Zeit zur schwachen Rotglut. Man wirft es dann noch heiß, jedoch nicht glühend, in ein 200 cm fassendes Körbchen, in welchem sich 20—30 cm Wasser befinden, wodurch es zum Zerspringen gebracht wird. Darauf setzt man einen doppelt durchbohrten Stopfen mit Trichterrohr und Ableitungsrohr auf. Letzteres enthält eine Vorrichtung zum

<sup>128)</sup> Petroleum 4, 1102.

<sup>129)</sup> Ibid. 1229.

1) Diese Z. 19, 21 (1906).

2) Diese Z. 20, 9 (1907).