

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXIV. Jahrgang.

Heft 27.

7. Juli 1911.

Chemie und Technologie des Erdöls im Jahre 1910.

Von L. GURWITSCH, St. Petersburg.

(Eingeg. d. 22./4. 1911.)

I. Erdöl.

In Fortsetzung seiner wichtigen Untersuchungen vom Jahre 1909 über die Bildung verschiedener Erdölkohlenwasserstoffklassen hat Engler¹⁾, in Gemeinschaft mit seinen Schülern, einige weitere Arbeiten veröffentlicht, die sich mehr mit Detailfragen abgeben und am besten im Originale nachgelesen werden mögen.

A. Künkle²⁾ erhielt erdölkähnliche Produkte durch bloßes Erhitzen von Olein oder Stearin ohne Druck, z. B. aus Olein bei 370° ein braunschwarzes Öl vom spez. Gew. 0,919, mit Verseifungszahl 4, Flammpunkt 132° und Viscosität $E_{50} = 16,2$; bei der Destillation dieses Öles gingen petroliertig riechende Destillate über, der Rückstand stellte eine asphaltähnliche Masse vor.

In einer zusammenfassenden Veröffentlichung teilt J. Marcusson³⁾ einige neue Daten über die Druckdestillation der unverseifbaren Bestandteile des Wollfettoleins mit. Aus einem Produkt vom spez. Gew. 0,9106 und Rechtsdrehung +15°, 0 (sach.) wurde durch Druckerhitzen bei 300—360° ein Druckdestillat vom spez. Gew. 0,8580, mit $a = +5,25^\circ$ erhalten; der Rest war ein dunkles, dickes, asphalt- und paraffinhaltiges Öl.

Mehrere Autoren befassen sich mit der Filtrationshypothese der Erdöle; als Gegner der Hypothese tritt wiederum H. Höfer⁴⁾ auf; für dieselbe sprechen V. Herr⁵⁾, D. Day⁶⁾ und E. Phyälä⁷⁾; interessant ist der Befund Herrs, daß der Ton, welcher bei Gaseruptionen in Ssura-chany aus den Bohrlöchern herausgeschleudert wird, eine hohe entfärbende Kraft besitzt; die Bildung des hellen Ssura-chanschen Erdöls durch Filtration gewinnt dadurch im hohen Masse an Wahrscheinlichkeit.

Eine neue vergleichende Untersuchung verschiedener Erdöle verdanken wir L. Edeleanu und G. Gane⁸⁾; besonders interessant sind die

1) Berl. Berichte 43, 608 (1910); Engler u. Routala, ibid. 388; Engler und Halmai, ibid. 397; diese Z. 23, 954—955 (1910).

2) Seifensiederzg. 1910, 291; diese Z. 23, 1144 (1910).

3) Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1910, 143.

4) Petroleum 5, 629, 893.

5) Ibid. 5, 1387.

6) Ibid. 5, 1471.

7) Njeftjanoje Djelo 1910, Nr. 13 u. 14.

8) Rev. gén. petr. 1910, 393.

Angaben über den Gehalt an nitrierbaren Körpern; bei Behandlung mit dreifachem Volumen Salpeterschwefelsäure (1 T. HNO_3 + 4 T. H_2SO_4) wurden folgende Ausbeuten an Nitroprodukten erhalten:

aus	Pennsylvaniaen	Bustenari	Moreni	Java
	%	%	%	%
Benzin	5,5	8,6	11	29
Leuchtöl	13	43	39	55
Gasöl	41	78	82	110
Rohöl	24,3	62,6	67,9	85,3

P. Stroesco⁹⁾ berichtet ausführlich über das Brechungsvermögen verschiedener Fraktionen der rumänischen Erdöle.

K. Charitschko¹⁰⁾ untersuchte verschiedene russische Erdöle auf ihren Gehalt an Schmierölfaktionen. Entgegen der allgemein verbreiteten Meinung fand er, daß auch die asphaltreichen Erdöle des Bibiebatschen Typus ziemlich viel Schmieröle enthalten; diese Öle unterscheiden sich von denjenigen von Balachany durch größere Kältebeständigkeit und höheres spez. Gew.

Ein leichtes, wasserhelles Öl fand J. Strijow¹¹⁾ im Separator eines gasführenden Bohrlochs in Grosny; das Öl hatte ein spez. Gew. 0,724 und hinterließ bei der Destillation bis 120° nur 8,9% Rückstand. Nach Strijow soll sich dieses Öl durch Hinaufdestillieren aus tieferen Erdeschichten gebildet haben.

Über das Erdöl von Maikop liegt in der Literatur¹²⁾ eine neue Analyse vor; das aus einem Ausbruch stammende Öl hatte ein spez. Gew. 0,8768, Fmp. +8°, Viscosität $E_{50} = 1,3$, Asphaltgehalt 16%, Paraffingehalt 0,25%; bis 125° destillierten 4,76% über, von 125 bis 175° 39,47% vom spez. Gew. 0,8247 und Fmp. 36°.

Aus einem Maikopschen Masut vom spez. Gew. 0,9305 und Fmp. 142° (nach M.-P.) will Charitschko¹³⁾ 22,3% Spindelöl, 14,0% Maschinenöl und 19,17% Zylinderöl erhalten haben; die Öle waren bedeutend schwerer, als die entsprechenden Bakinschen, sonst aber den letzteren ähnlich.

Derselbe Autor¹⁴⁾ teilt mit die Analyse eines Erdöls von Kudako: spez. Gew. 0,836 (26,5°); bis 100° siedend: 6,1% (0,695 [26,5°]), von 100—150°: 18,2% (0,7344), von 150—270°: 28,9% (0,825).

E. Ackermann¹⁵⁾ beschreibt ein Erdöl

9) Rev. gén. petr. 1910, 36.

10) Wjestnik Chimitscheskoj Technologii 1910, Nr. 4.

11) Petr. Rev. 1910, 303.

12) Petroleum 5, 962.

13) Neftjanoje Djelo 1910, Nr. 12.

14) Ibid. Nr. 23.

15) Chem.-Ztg. 1910, 440; diese Z. 23, 1487 (1910).

aus Turkestan: spez. Gew. 0,8925 bei 37°; bis 150° siedend 6,16%, von 150—300° 32,18%.

Ein sehr leichtes Erdöl — spez. Gew. 0,765 — wurde in Tzintea erbohrt, dessen Rohöle sonst zu den schwersten in Rumänien gehören; das Öl lieferte 50,2% Leichtbenzin, 3,6% Schwerbenzin und 26,7% Kerosin¹⁶⁾.

E. Graefe¹⁷⁾ untersuchte ein Erdöl aus Kalibergwerk „Glück auf“ bei Sondershausen; das Öl war dunkel, sehr dick, hatte ein spez. Gew. 0,935 bei 35°, enthielt 35,5% mit Ätheralkohol fällbaren Asphalt, 4,3% Paraffin, 0,95% Schwefel; Jodzahl (nach Wijss) war 11,47; seinem ganzen Charakter nach steht es am nächsten dem Erdöl von Wietze.

Interessante Daten liegen über ein Algerisches Erdöl (aus Medgilla) vor¹⁸⁾; das stark verwitterte Öl hat, beim sehr hohen Siedebeginn (165°), ein recht niedriges spez. Gew. — 0,821 (20°) — und enthält über 50% Leuchtölfraktionen.

Ein sehr leichtes (0,732) Erdöl von hellgelber Farbe wurde in Santa-Clara (Cuba) gefunden und von Cl. Richardson und K. Mackenzie¹⁹⁾ untersucht; es enthält 73,7% bis 125° siedende Fraktionen, stellt ein Gemenge von gesättigten Kohlenwasserstoffen und Naphthenen vor und ist praktisch von ungesättigten Kohlenwasserstoffen frei.

W. Mecklenburg²⁰⁾ gibt einen Auszug aus einer ausführlichen Arbeit E. Langobardi's über Erdöle von Argentinien. Die Öle gehören zu den schweren und haben meist ein spez. Gew. über 0,900. Das schwerste von den untersuchten Rohölen, mit spez. Gew. 0,9570, ist so dick, daß seine Viscosität bei 35° noch unbestimmt ist und bei 70° — 13,2 beträgt; sehr merkwürdig ist der niedrige Flammpunkt dieses Öls: 40° nach A.-P., während ein anderes, viel leichteres und dünnflüssigeres Rohöl (spez. Gew. 0,9088; E₃₅ — 9,6; E₇₀ — 2,4) einen bedeutend höheren Flammpunkt (85°) zeigte; auch die Brennpunkte beider Öle: 80° resp. 160°, stehen in demselben merkwürdigen Verhältnis zueinander. Die Untersuchung der argentinischen Rohöle nach Riche und Haphen zeigt, daß sie dem Erdöle von Baku viel näher, als demjenigen von Pennsylvania stehen. Alle, mit Ausnahme des Rohöls von Neuquén (0,8492% S), sind schwefelarm.

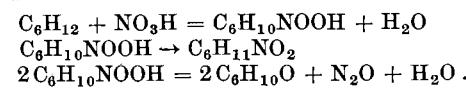
G. Richmon²¹⁾ beschreibt ein Erdöl aus Tapabar (Philippinen): spez. Gew. 0,831; bis 150° siedend — 36,5%; 150—300°: 98,75%. Das Rohöl enthält 30% ungesättigte, durch Schwefelsäure absorbierbare Kohlenwasserstoffe.

Was die Weltproduktion von Erdöl betrifft, so hat sie im Jahre 1909, für welches statistische Daten vorliegen, gegenüber dem Jahre 1908 fast in allen Ländern abgenommen, wie folgende Tabelle²²⁾ zeigt:

	1908	1909
	Tonnen	
N.-A.-Ver. Staaten . . .	24 284 570	23 942 997
Canada	56 101	70 400
Mexiko	331 832	464 188
Peru	175 482	134 824
Rußland	8 853 232	8 291 526
Galizien	2 076 740	1 754 022
Niederländ. Indien . . .	1 474 751	1 143 243
Rumänien	1 297 257	1 147 727
Britisch-Indien	890 202	672 938
Japan	268 321	276 124
Deutschland	143 241	141 900
Italien	6 954	8 344
Andere Staaten	4 000	4 000
	39 862 686	38 052 233

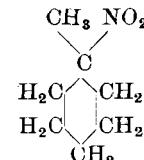
II. Chemie der Erdölkohlenwasserstoffe und ihrer Derivate.

Die in unseren früheren Jahresberichten referierten Untersuchungen S. Namjetkins über die Nitrierung von Naphthenen sind weiter geführt worden²³⁾ und haben wiederum einige interessante Resultate ergeben. An ältere Versuche M. Kownowows anknüpfend, bediente sich Namjetkin statt freier Salpetersäure der salpetersauren Tonerde $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; dieses Salz beginnt bereits bei 73° zu hydrolysern, und bei 140° ist seine Spaltung in Tonerde und Salpetersäure vollständig. Durch Erhitzen von 100 ccm Hexamethylen mit 240 g Aluminiumnitrat bei 110—120° erhielt Namjetkin 56,7% der theoretischen Ausbeute an Nitrohexamethylen; daneben bildete sich etwas Hexamethylenketon $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, wodurch die frühere Annahme Namjetkins — daß bei der Nitrierung primär eine Isonitroverbindung sich bildet — eine neue Stütze erfährt. Der Verlauf der Reaktion wäre dann:

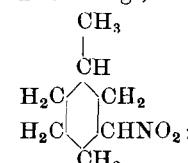


Außerdem konnte Namjetkin aus dem Reaktionsgemisch noch das Dinitrodihexamethylen $\text{C}_{12}\text{H}_{20}(\text{NO}_2)_2$ und einen pseudonitrolartigen Körper, welcher zu Adipinsäure sich oxydieren läßt, isolieren.

Eine noch bessere Ausbeute — 72% der Theorie — an Mononitroderivat erhielt Namjetkin mittels Aluminiumnitrat aus Methylhexamethylen. Es wird dabei hauptsächlich das tertiäre Nitroprodukt, also



gebildet, daneben auch das primäre $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}_2\text{NO}_2$ und, in noch kleinerer Menge, das sekundäre



²³⁾ J. russ. phys.-chem. Ges. 1910, 581 u. 691.

¹⁶⁾ Österr. Chem.-Ztg. 1910, 128.

¹⁷⁾ Petroleum 5, 1391; diese Z. 23, 1736 (1910).

¹⁸⁾ J. pétr. 1910, 234.

¹⁹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1910, 681.

²⁰⁾ Chem.-Ztg. 1910, 1150.

²¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1910, 870.

²²⁾ Rev. pétr. 1911, 90.

interessant ist, daß die Nitrogruppe, im Gegensatz zu dem was in der aromatischen Reihe die Regel ist, nicht in Ortho- und Para-, sondern in die Metastellung zum Methyl eintritt.

F. Schulz²⁴⁾ untersuchte das Verhalten verschiedener Fraktionen des galizischen Erdöles (aus Boryslaw) gegen das Chromylchlorid CrO_2Cl_2 welches zur Verhütung von Explosion mit Tetrachlorkohlenstoff verdünnt wurde. Es entstehen dabei Niederschläge, die, mit Petroläther ausgewaschen und im trocknen Luftstrom getrocknet, mehr oder weniger dunkle, ockergelbe Pulver bilden; mit Wasser zersetzen sich diese Verbindungen sofort unter Bildung von stark, meist nach Pfefferminze riechenden Ölen. Die Ausbeute an solchen Verbindungen steigt von den leichteren Destillaten zu den schwereren, und beträgt bei Maschinenöl (spez. Gew. 0,912) 100,9% des Ölgewichts.

Bei der Weiterführung seiner Versuche über die Einwirkung von Formaldehyd und Schwefelsäure auf Erdöldestillate gelang es A. Nastjukow in Gemeinschaft mit K. Maljarov²⁵⁾, neben den früher beschriebenen festen Formoliten, auch solche von flüssiger Beschaffenheit darzustellen; diese entstehen durch Mäßigung der Reaktion, nämlich durch Verringerung der Mengen von Formalin und Schwefelsäure. Aus der zwischen 200—250° siedenden Kerosinfraktion vom spez. Gew. 0,8414 und mit Formolitzahl 12 wurden etwa 19% eines über 250° siedenden flüssigen Formolits erhalten; wiederholte Fraktionierung dieses Produktes in *vacuo* ergab ein ziemlich konstant bei 186—188° (bei 50 mm Hg) siedendes Öl vom spez. Gew. 0,8498, mit Formolitzahl 105; Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung stimmen gut mit der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$; gegen Jod, Brom und Permanganat verhält sich das Öl wie eine gesättigte Verbindung. Der Bildungsgang dieser Verbindung ist noch nichts aufgeklärt; sie kann jedenfalls nicht nach dem einfachen Schema $\text{CH}_2\text{O} + 2\text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{CH}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})_2$ entstanden sein, denn die Fraktion 200—250° enthält keine Kohlenwasserstoffe mit 7 Atomen Kohlenstoff. Neben dem flüssigen Formolit bildet sich auch etwas des festen, welcher aber von den früher erhaltenen festen Formoliten insofern verschieden ist, als es sich in Benzol u. dgl. leicht auflöst und keinen Schwefel enthält.

Nach den Untersuchungen von V. Herr²⁶⁾ kann das Formaldehyd vorteilhaft durch Methylal ersetzt werden, da dieses in Mineralölen löslich ist und daher glatter und regelmäßiger reagiert. Wie mit Formaldehyd, verläuft auch hier die Reaktion verschieden je nachdem, ob man mit oder ohne Kühlung arbeitet; im ersten Falle bildet sich das Kondensationsprodukt in kleinerer Menge, als im zweiten, ist in Chlorbenzol löslich und enthält weniger Schwefel und Sauerstoff. Mit allen Mineralölen ergibt Methylal größere Ausbeuten am Kondensationsprodukt, als Formalin; so z. B. bildet es einen Niederschlag mit Bakuschem Benzin 0,715, während Formalin mit diesem gar nicht reagiert; im ganz leichten, bis 50° siedenden Benzin ruft

Methylal schon nach Zusatz von nur 0,05% Benzol eine lebhafte Rottfärbung hervor. Die Methylalreaktion ist somit bedeutend empfindlicher als die Formalinreaktion, und bietet außerdem den wichtigen Vorzug, daß sie viel konstantere Zahlen liefert. Interessant ist schließlich die Beobachtung Herrs, daß bei der Destillation der Methylalkondensate keine Naphthene gebildet werden, wie es Nastjukow für die Destillation der Formolite gefunden haben wollte.

III. Untersuchungsmethoden.

Ein von N. Cherechessky²⁷⁾ ausgearbeitetes Schema zur Differenzierung von Erdölen verschiedenen Ursprungs führt, neben Siedepunkten, spez. Gew., Brechungssindices, Löslichkeit nach Riché und Halphen und Jodzahlen, zwei neue Merkmale ein: kritische Temperaturen der Löslichkeit in Äthylalkohol und der Trübung im Essigsäureanhydrid („Temperatures critiques de dissolution et de trouble“); die erste wird bestimmt, indem man gleiche Volumina des Destillates und 96,5-grädigen Alkohols im zugeschmolzenen Rohre bis zu vollständiger Lösung erhitzt und dann beim Abkühlen die Temperatur beobachtet, bei welcher eine Entmischung der beiden Flüssigkeiten beginnt; die kritische Trübungstemperatur wird auf ähnliche Weise ermittelt, nur daß man statt Alkohol, Essigsäureanhydrid nimmt und im offenen Rohre erhitzt. Die Bestimmungen beider Temperaturen, wie auch der übrigen Eigenschaften, werden an den $1/20$ -vol. Fraktionen des Erdöls gemacht; zieht man zum Vergleich Fraktionen von gleichen spez. Gewichten an, so werden die höchsten Löslichkeits- und Trübungstemperaturen bei pennsylvanischen, die niedrigsten bei rumänischen Erdölen gefunden.

Die alte und allgemein verbreitete Untersuchungsmethode der Erdöle nach Engler wollen L. Edelmann und G. Gané²⁸⁾ für technische Zwecke durch folgende ersetzen. Das Rohöl wird bei der Destillation in 20 Fraktionen von gleichen Volumina zerlegt, die bis 150° siedenden Fraktionen auf Benzin vom spez. Gew. 717 bis 720 rektifiziert und der Rest dieser Fraktionen mit der nächst folgenden zu einem Gemisch vom spez. Gew. 800—820 und Flammpunkt nicht unter 24° (nach Abel-Pensky), also zu einem Leuchtöl, vereinigt. Die auf solche Weise bestimmten Ausbeutezahlen für Benzin und Leuchtöl stehen den Betriebsergebnissen viel näher, als die Zahlen der Engler'schen Destillation; so z. B. erhielten Edelmann und Gané durch Ausscheidung der 150—300° Fraktionen nach Engler aus dem pennsylvanischen Erdöl 42,5%, aus dem javanischen 50,0% Leuchtöl; das erste (Leuchtöl) hatte aber das spez. Gew. 7945, das zweite 8535, also bedeutend höher als es für ein Leuchtöl zulässig ist; wurde dagegen nach der neuen Arbeitsweise verfahren, so ergaben sich 51,4% Leuchtöl vom spez. Gew. 797 aus dem pennsylvanischen Erdöl und nur 34,9% mit spez. Gew. 823 aus dem Javanischen.

²⁴⁾ Petroleum 6, 189.

²⁵⁾ J. russ. phys.-chem. Ges. 1910, 1596.

²⁶⁾ Chem.-Ztg. 1910, 893; diese Z. 23, 2395 (1910).

²⁷⁾ Compt. d. r. Acad. d. sciences 150, 1338; diese Z. 23, 2105 (1910).

²⁸⁾ Rev. gén. 1910, 393.

Der in Frankreich eingebürgerte Flammpunktsprüfer von Granier ergibt bekanntlich höhere Werte, als der in Deutschland, Rußland, Galizien usw. ausschließlich gebrauchte Apparat von Abel-Penski; das schlimme dabei ist, daß diese Abweichungen nicht konstant sind, sondern je nach Umständen von 0,5—5,0° variieren; C. Petroni²⁹⁾ findet nun, daß beim Einhalten gewisser Arbeitsweise mit dem Granier-Prüfer, diese Schwankungen bedeutend eingeengt werden können; für rumänische Leuchtole wurden Unterschiede zwischen Granier und Abel-Penski von 5—6,5° konstatiert; durch kleine Abänderungen am Granier-Prüfer hofft Petroni noch bessere Konstanz zu erzielen.

H. Wiehe und P. Hebe³⁰⁾ unterwarfen einer vergleichenden Prüfung vier verschiedene englische Konstruktionen des Abel'schen Petroleumprüfers mit dem von Penski modifizierten und unter dem Namen Abel-Penski allgemein bekannten Apparat; die englischen ergeben durchschnittlich um 2,1° niedrigere Werte.

Sehr beachtenswerte Vorschläge zur Aschenbestimmung in Ölen machen N. Hviid und E. Severin³¹⁾. Etwa 12 mm über der Öloberfläche soll ein 100-maschiges Platin- oder Nickeldrahtnetz angebracht und die sich entwickelnden Dämpfe darüber angezündet werden; über dem Tiegel kommt ein Glastrichter zum Auffangen von Ruß, welcher dann zurück in den Tiegel abgeschabt und verascht wird; man kann sich ganz gut zu solchen Bestimmungen auch eines Porzellantiegels bedienen. Wie groß die Fehler sind, die bei der üblichen Arbeitsweise unterlaufen können, zeigt ein Versuch der Aschenbestimmung in einem Asphaltstoffe, wo nach der alten Arbeitsweise nur 0,27%, nach der neuen dagegen 1,97% Asche gefunden wurde.

In Anlehnung an das bekannte Verfahren von Graefe, schlägt H. Marcusson³²⁾ einen bequem zu handhabenden Apparat vor zur Bestimmung von Schwefel und Halogenen in Erdölprodukten durch Verbrennung im Sauerstoff und nachfolgende Oxydation mit Natriumsuperoxyd.

Eine eingehende Untersuchung der Wärmeausdehnung der rumänischen Erdöle veröffentlicht C. Petroni³³⁾. Im allgemeinen findet sich die bekannte Regel bestätigt, daß die Ausdehnungskoeffizienten mit der Zunahme des spez. Gewichtes abnehmen. Abweichungen davon können aber im Zusammenhange mit anormaler Zusammensetzung des Erdöles vorkommen; so z. B. hat das benzinerreiche und paraffinarme Erdöl von Moreni, mit spez. Gew. 0,869, einen etwas größeren Ausdehnungskoeffizienten, als das viel leichtere, aber benzinarmer Öl von Teteani (spez. Gew. 0,8045). Wenn man daher an einem rumänischen Öl mit spez. Gew. 0,830—0,870 einen Ausdehnungskoeffizienten über 0,0009 (zwischen 16 und 38°) findet, so hat man es nicht mit Rohöl, sondern mit einem denaturierten Kerosindestillat zu tun. Ähnliche Abwei-

chungen von der allgemeinen Regel werden auch an Destillaten beobachtet, so z. B. hat das schwere (spez. Gew. 0,8300), aber an niedrig siedenden Fraktionen reiche (F. 23°) Kerosin von Gură-Ocniței einen Ausdehnungskoeffizient = 0,000933, das viel leichtere (spez. Gew. 0,804), aber erst bei 40° entflammbar von Glodeni nur 0,000865. — Mit der Ausdehnung rumänischer Öle befaßt sich auch eine Arbeit von C. Condrea³⁴⁾.

Zur Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in Benzin bedient sich E. Severin³⁵⁾ der Formolitreaktion; es erweist sich nämlich, daß schon Spuren von aromatischen Verbindungen mit Formaldehyd und Schwefelsäure rote Färbung geben; da andererseits die Formolitverbindungen von Benzol u. dgl. sehr schwer löslich sind, so ergibt sich daraus die Möglichkeit, die aromatischen Kohlenwasserstoffe titrimetrisch zu bestimmen.

Auf andere Weise wird der Benzolgehalt in Benzinen von G. Halphen³⁶⁾ bestimmt. Man nitriert das zu untersuchende Benzin mit gleichem Volumen rauchender Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und schüttelt die Benzinschicht mit konz. Schwefelsäure aus; die Zunahme des Volumens der letzteren, multipliziert mit 0,87*), gibt den Volumengehalt von Benzol. Bei diesen Bestimmungen ist zu berücksichtigen, daß 1 Vol. Nitrobenzol zu seiner Lösung 8 Vol. Benzin spez. Gew. 0,7 bedarf; es ist daher ein benzolreiches Benzin entsprechend zu verdünnen.

Für die Untersuchung von Konsistenzfetten empfiehlt J. Marcusson³⁷⁾ diese im Soxhlet mit Aceton zu extrahieren, wobei Wasser und Öl herausgelöst werden; Seifen werden dann von den ev. vorhandenen mineralischen Bestandteilen durch Lösen im Benzol-Alkoholgemisch getrennt.

Über das von J. Marcusson und G. Meyerheim ausgearbeitete Verfahren zur Unterscheidung von Erdöl- und Schwefelparaffinen s. diese Z. 23, 1057 [1910].

Einen Apparat zur Prüfung von Zylinderölen, in welchem die Verdampfbarkeit der Öle in Wasserdampfatmosphäre bestimmt werden soll, hat F. Nicolais³⁸⁾ konstruiert.

Ein längerer Artikel R. Kiblings³⁹⁾ über die Praxis der Untersuchung des Erdöles und der Erdölprodukte, bringt kaum was Neues.

Als Resultat seiner Versuche mit Zentrifuge zur Bestimmung von Wassergehalt in Erdölen und Masut, stellt J. Sussanow⁴⁰⁾ folgende Regel fest: die Tourenzahl soll nicht weniger als 2000 pro Minute betragen; das Rohöl muß mit gleichem Volumen Benzin verdünnt werden; es wird gedreht nicht weniger als 5 Min.; nach dem Zentrifugieren muß das Öl auf 70° erwärmt und die Wandungen

³⁴⁾ Rev. gén. pétr. 1910, 412.

³⁵⁾ Chem.-Ztg. 1910, 840.

³⁶⁾ Mat. grasses 1910, 1987.

³⁷⁾ Dieses ist das Verhältnis des Volumens Benzol zum Volumen des aus ihm gebildeten Nitrobenzols.

³⁸⁾ Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1910, 442.

³⁹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1910, 1260.

⁴⁰⁾ Petroleum 5, 505 u. 1009; 6, 245; diese Z. 23, 765 (1910).

⁴¹⁾ Nephtjanoje Djelo 1910, Nr. 8 u. 22.

²⁹⁾ Rev. gén. 1910, 437.

³⁰⁾ Petroleum 5, 885.

³¹⁾ Petroleum 5, 1454.

³²⁾ Chem.-Ztg. 1910, 417; diese Z. 23, 1286 (1910).

³³⁾ Rev. gén. pétr. 1910, 407.

des Zentrifugiergefäßes rein abgeschabt werden; wird das Anwärmen unterlassen, so enthält man meist — infolge der unvollständigen Trennung der Emulsion oder Ausscheidung von Paraffin — zu hohe Zahlen; als eine unliebsame Störung erwähnt S u s s a n o w das leichte Platzen der Gläser beim Zentrifugieren. Allen diesen Ausführungen kann sich der Schreiber dieses auch aus eigener Erfahrung anschließen.

Das Wasserbestimmungsverfahren von R o b e r t s und F r a s e r⁴¹⁾ — Behandeln des Rohöls mit gepulvertem Calciumcarbid und Auffangen und Messen des Acetylens über gesättigter Kochsalzlösung — bringt nichts wesentlich Neues gegenüber dem älteren Vorschlag W i e l e z y n s k i s, der sich nicht als praktisch bewähren konnte.

W. M e i ß n e r⁴²⁾ untersuchte den Einfluß fehlerhafter Abmessungen auf die Angaben des E n g l e r s chen Viscosimeters; auf Grund von Versuchen und mit Hilfe theoretischer Betrachtungen kommt er zum Schluß, daß Abweichungen zwischen den an verschiedenen Apparaten erhaltenen Werten infolge anormalen, jedoch innerhalb der vorgeschriebenen Fehlergrenzen liegenden Abmessungen bis 2,3% betragen können.

L. E d e l e a n u und S. D u l u g e a⁴³⁾ prüften an verschiedenen rumänischen Ölen die bekannten Koeffizienten von G a n s und H o l d e zur abgekürzten Viscositätsmessung, fanden sie gut genug bestätigt und stellten ihrerseits einen neuen Koeffizient = 11,95 für den Fall, daß die Füllung des Viscosimeters, wie üblich, 240 ccm beträgt und zum Ausfließen nur 20 ccm gebracht werden; es wurden dabei Abweichungen durchschnittlich nur 0,07, in maximo 0,3 gefunden.

A. B a l d u s⁴⁴⁾ konstruiert einen Zähigkeitsmesser, in welchem die Viscosität aus der Geschwindigkeit des Aufstieges einer Luftblase in der untersuchten Flüssigkeit ermittelt werden soll (ein ähnlicher, älterer Vorschlag N e t t e l s — Beobachten der Fallzeit eines Wassertropfens in Öl — hat keinen Anklang gefunden).

D. S c o t t⁴⁵⁾ schlägt vor, bei den Flammpunktsbestimmungen sich elektrischer Zündung zu bedienen, und beschreibt einen entsprechend konstruierten Apparat.

F. M a y e r⁴⁶⁾ schreibt über Temperaturkorrekturen bei der Bestimmung der Flammm- und Brennpunkte von Ölen.

IV. F a b r i k a t i o n.

D e s t i l l a t i o n. Das in unserem vorjährigen Berichte beschriebene Destillationsverfahren von F. S e i d e n s e h n u r soll, wie wir einem Aufsatze von W. F i l s⁴⁷⁾ entnehmen, bei der Behandlung eines deutschen Rohöles folgende Resultate ergeben haben:

⁴¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1910, 197; diese Z. 23, 1144 (1910).

⁴²⁾ Chem. Revue 1910, 202.

⁴³⁾ Moniteur pét. 1910, Nr. 32.

⁴⁴⁾ D. R. P. 223 811; diese Z. 23, 1910 (1910).

⁴⁵⁾ J. Ind. Eng. Chem. 1910, 482.

⁴⁶⁾ Diese Z. 23, 55 (1910).

⁴⁷⁾ Petroleum 5, 1167; diese Z. 23, 2346 (1910).

	Ausbeute	Viscosität nach Engler	Flammpunkt
Zylinderöl	33%	5,2 bei 100°	280°
Maschinenöl	30%	8,0 „ 50°	204°
Zwischenöl	15%	3,0 „ 20°	137°
Petroleum	10%		
Koks	6%		
Verluste	6%		

Eine Fabrikanlage nach dem S e i d e n s e h n u r s chen Verfahren ist auf der Dürrenbacher Raffinerie im Elsaß im Bau begriffen. Sollten da die soeben mitgeteilten Zahlen durch den Großbetrieb bestätigt werden, so wird das Verfahren als eine sehr wichtige Neuigkeit zu begrüßen sein.

Der Destillierkessel von W e r n e k e ist den Lesern dieser Zeitschrift aus der Mitteilung T. R o s e n t h a l s⁴⁸⁾ bereits bekannt. Einem anderen Artikel desselben Vf.⁴⁹⁾ entnehmen wir noch folgende Angaben über die Betriebsarbeit der W e r n e k e s chen Kessel auf der Fabrik Gerstewitz, wo sie zur Verarbeitung von Braunkohlenteer benutzt wurden. Im Laufe von 826 Stunden wurden in zwei Stufenkesseln über 1000 t Preßöle verarbeitet, wobei sich auf den Kesselwandungen nur 350 kg = 0,035% Koks abgesetzt haben. Bei einer vergleichenden Destillation von Ablaufölen aus Weichparaffinmasse wurden Destillate mit folgenden Eigenschaften erhalten:

	Spez. Gew.	Flimp. M. P.	Siedebeginn
aus gewöhnl. Kessel	0,927	103°	150°
aus W e r n e k e Kessel	0,927	144°	259°

Wie man sieht, hat das Destillat aus dem W e r n e k e s chen Kessel, bei demselben spez. Gew., bedeutend höhere Flammpunkte und Siedebeginn, als aus gewöhnlicher Blase, was ein Zeichen einer geringeren Zersetzung ist.

Die Destillierblase von J. K u s c h, K. T e u b e r n e r und Deutschen Ölwerken⁵⁰⁾ ist dadurch charakterisiert, daß oben, längs der Blase ein rinnenförmiger Sammler für Öldämpfe angebracht ist, wodurch ihre ungleichmäßige Abkühlung innerhalb des Kessels vermieden werden soll.

Für die regenerative Destillation, d. h. eine solche bei welcher die thermometrische und die latente Wärme der Destillatdämpfe zum Vorwärmen von Rohöl o. dgl. ausgenutzt wird, schlägt W. W i t k o w i t z⁵¹⁾ den von ihm konstruierten und in der Zuckerindustrie zum Einkochen von Säften bereits eingeführten Vorwärmers vor. Das charakteristische dieses Vorwärmers ist die unter 45° zur Horizontale geneigte Stellung der Siederohre, wodurch ein regelmäßiges Sieden erleichtert wird.

Der unter dem Namen „Differentiator“ von J. F o u c a r⁵²⁾ beschriebene Dephlegmator besteht aus zwei vertikalen konzentrischen Zylindern; in den ringförmigen Raum zwischen beiden ist eine schneckenförmige Querwand eingebaut, welche einen Spiralgang für die zu fraktionierenden Destillatdämpfe bildet; der innere Zylinder dient zum Regulieren der Temperatur des Dephlegmators, z. B. mittels der Dämpfe einer konstant siedenden Flüssigkeit u. dgl.

⁴⁸⁾ Diese Z. 23, 1969 (1910).

⁴⁹⁾ Chem.-Ztg. 1910, 1278.

⁵⁰⁾ D. R. P. 220 657; Diese Z. 23, 954 (1910).

⁵¹⁾ Neptjanoje Djelo 1910, Nr. 4.

⁵²⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1910, 789.

Einen zylinderförmigen, mit Gravium gefüllten Dephlegmator hat sich H. F r a s c h ⁵³⁾ patentieren lassen. Da die Destillatdämpfe an den Wandungen des Dephlegmators die stärkste Abkühlung erleiden, was eine ungleichmäßige Fraktionierung zur Folge haben müßte, bringt F r a s c h auf verschiedenen Niveaus des Zylinders mehrere trichterartige, nach unten gerichtete Querringe an, welche das an den Wandungen herunterfließende Kondensat sammeln und gegen den axialen Teil des Dephlegmators richten.

Der merkwürdige Befund F. H a r t o g h s ⁵⁴⁾, der bei der einmaligen E n g l e r - Destillation eines Leichtbenzins (spez. Gew. 0,698; 91% bis 105° siedend) eine bedeutende Zersetzung konstatiert haben will (vor der Destillation sollen beim Schütteln mit gleichem Volumen konz. Schwefelsäure 0,4% Benzins, nach der Destillation, aus den vereinigten Fraktionen, 10% in Lösung gegangen sein!) wird vom Ref. des „Petroleum“ mit Recht in Zweifel bezogen; der Herr Ref. konnte selbst beim Destillieren eines viel schwereren Benzins (spez. Gew. 0,745; 98% bis 148° siedend) keine Zersetzung feststellen. Ebenso geht auch die Destillation des russischen (Baku)-Benzins spez. Gew. 0,732 (95% bis 130° siedend), selbst bei Benutzung eines G l i n s k y s chen Dephlegmators, wie der Schreiber dieses sich überzeugt hat, ohne merkliche Zersetzung vor sich.

Eine Arbeit K. C h a r i t s c h k o f f s ⁵⁵⁾ über die destruktive Destillation der russischen Erdöle bestätigt die allgemeine Ansicht, daß diese Erdöle zum K r a k i n g - Prozeß ungeeignet sind.

R e i n i g u n g. Sehr interessante Versuche über die Reinigung von rumänischen Kerosindestillaten veröffentlichten L. E d e l e a n u, D. M a n y, G. P f e i f f e r und G. G a n é ⁵⁶⁾. Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß man beim portionsweisen Zusatz von Schwefelsäure besseren Reinigungseffekt erzielt, als wenn dieselbe Menge Säure auf einmal zur Anwendung kommt. Es ist aber mir bisher kein Fall in der Literatur begegnet, wo dieser Einfluß so stark zum Vorschein käme, wie wir es in den Versuchen der genannten Autoren finden. So z. B. fiel das spez. Gew. eines Bustenaridestillates nach Behandlung mit 20% rauchender Schwefelsäure (spez. Gew. 1,92) bei 70°: beim einmaligen Zusatz der Säure von 0,8185 auf 0,8145, beim Zusatz in vier gleichen Portionen auf 0,8105; die Behandlungsweise hat hier somit einen ebenso großen Einfluß ausgeübt, wie die Menge der Säure selbst. Nicht weniger frappant sind die Zahlen, welche die Bedeutung der Zusammensetzung eines Destillates aus verschiedenen Fraktionen bei seiner Säurerenigung illustrieren. Es wurden zwei Bustenarikerosindestillate mit je 30% rauchender Säure gereinigt; die spez. Gew. beider Destillate waren nur wenig verschieden: 0,819 und 0,823; das erste war aber aus viel engeren Fraktionen zusammengesetzt, als das zweite; denn es ergab bei Fraktionierung in 20 gleiche Volumenteile in der leichtesten Fraktion das spez. Gew. 0,786, in der schwersten 0,899, das zweite Destillat

dagegen in denselben Fraktionen: 0,765 und 0,915; dementsprechend war das spez. Gew. des ersten Destillates nach der Reinigung auf 0,823, des zweiten aber auf 0,804 gefallen — eben weil das letztere an schweren, von Schwefelsäure vorzugsweise angreifbaren Fraktionen viel reicher war.

Die genannten rumänischen Forscher versuchten auch, die Reinigung, statt mit rauchender Schwefelsäure, mit gasförmigem Schwefelsäure-anhydrid zu bewerkstelligen; der Reinigungseffekt erwies sich bedeutend stärker, als mit 20% rauchender Säure; das spez. Gew. eines Destillates 0,819 fiel z. B. auf 0,804, während dasselbe Destillat nach Behandlung mit 20% Säure (bei 70° in 4 Portionen) noch ein spez. Gew. 0,810 zeigte.

Der Ersatz der rauchenden Schwefelsäure durch das gasförmige Anhydrid bildet auch den Gegenstand eines Patentes von J. B l a c k ⁵⁷⁾. Es soll dazu direkt das anhydridhaltige Gasgemisch, wie es aus den Kontaktapparaten herauskommt, zur Verwendung gelangen können. Der Vorzug des neuen Verfahrens soll darin liegen, daß, während jedes Tröpfchen der flüssigen Säure beim Zusammentreffen mit dem Destillat sich b a l d an der Oberfläche mit einer Harzsicht überzieht und daher seine innren Teilchen unwirksam bleiben, das gasförmige Anhydrid mit seiner gesamten Masse an der Reaktion teilnimmt.

An den in unserem vorjährigen Berichte referierten Aufsatz F. S c h u l t z s über das Wesen der Schwefelsäurerereinigung hat sich eine Polemik zwischen diesem Autor ⁵⁸⁾ und C. C o n d r e a ⁵⁹⁾ angeknüpft, wobei der letztere für den wesentlich rein chemischen Charakter des Prozesses eintritt. Interessant ist die Beobachtung C o n d r e a s, daß die Rohöle von Bustenari, Moreni und Tintea, die mehr Asphalt enthalten, als die Rohöl von Campina und Moinesti, dennoch viel hellere Destillate liefern; die Schlußfolgerung C o n d r e a s, daß Asphaltstoffe in den Destillaten nicht direkt aus dem Rohöl stammen und bei der Destillation mitgerissen werden, sondern erst nachträglich durch Oxydation und Polymerisation entstehen, bedarf allerdings weiterer Prüfung.

P. S t r o e s c o ⁶⁰⁾ untersuchte den Einfluß der Schwefelsäurerereinigung auf die Lichtbrechung verschiedener Fraktionen rumänischer Erdöle und fand, daß dabei der Brechungsindex in den niederen Fraktionen etwas zunimmt; nach Behandlung mit 20% konz. Schwefelsäure stieg der Brechungsindex der bis 95° siedenden Fraktion von 1,3754 auf 1,3790. Da die durch Schwefelsäurewirkung bedingte Ausscheidung der kohlenstoffreicherem Bestandteile eine Abnahme der Brechungsindices zur Folge haben muß und in der Regel auch hat (auch S t r o e s c o hat in allen über 110° siedenden Fraktionen eine solche Abnahme konstatiert), so wäre es jedenfalls sehr interessant, den Grund dieses abweichenden Verhaltens der niederen Fraktionen näher aufzuklären.

Von verschiedenen Vorschlägen, welche die Reinigung von Mineralöldestillaten mit anderen Reagenzien als Schwefelsäure zu bezeichnen, seien

⁵³⁾ N. Am. V. St. P. 968 760.

⁵⁴⁾ Jnaugural-Dis., Petroleum 5, 760.

⁵⁵⁾ Chem. Revue 1910, 35.

⁵⁶⁾ Moniteur Petr. 1910, 918.

⁵⁷⁾ N.-A.-V.-St. P. 968 640.

⁵⁸⁾ Petroleum 5, 1242.

⁵⁹⁾ Rev. pétr. 1910, Nr. 4.

⁶⁰⁾ Rev. pétr. 1910, 37.

folgende kurz erwähnt. H. Frasch⁶¹⁾ will das Leuchtöl mit Methyl- oder Äthylalkohol behandeln und beschreibt für diesen Zweck eine ziemlich komplizierte Apparatur. — H. W. Karttenehold⁶²⁾ bedient sich zur Reinigung und Geruchlosmachen vom schweren, als Terpentinersatz dienenden Benzin des Stickoxyds, dessen Überschuß nach 12—18 Stunden mittels konz. Eisensulfatlösung zerstört wird. — H. Walker und The Maas and Waldstein⁶³⁾ lassen schwefelhaltige Petroleumdämpfe mit wasserfreiem Kupferchlorid gefüllte Türe durchstreichen, wobei Kupferchlorid in das Sulfid übergeführt wird.

Leuchtöle. Eine ausführliche Untersuchung der rumänischen Leuchtöle veröffentlichten L. Edelmann, G. Manay, G. Pfeiffer und Gane⁶⁴⁾. Es lassen sich diese Öle in zwei Hauptgruppen einteilen: 1. paraffinhaltige, mit niedrigem spez. Gew. 0,7970—0,8105 (Glodeni, Campeni-Parjol, Policiori, Campina) und 2. paraffinfreie, mit höherem spez. Gew., bis 0,8205 (Campina, Bustenari, Moreni, Gura). Die Öle der ersten Gruppe entwickeln beim Brennen in Kosmoslampen bedeutend mehr Licht (im 14"-Brenner 10—13 Hefnerkerzen) als die der zweiten (5,78—8 HK); auch ist der Verbrauch vom Öl pro 1 H-Kerze in der ersten Gruppe kleiner (3,3—4 g), als in der zweiten (4,23 bis 5,15 g). Die Minderwertigkeit der paraffinfreien rumänischen Leuchtöle wird durch ihren hohen Gehalt an aromatischen und anderen schweren Kohlenwasserstoffen bedingt; aus diesem Grunde können bei der Destillation der Erdöle der ersten Gruppe noch bis 320° siedende Fraktionen in Leuchtöl aufgenommen werden, während in der zweiten Gruppe mit der Entnahme der Leuchtölfraktionen schon bei 280° abgebrochen werden muß.

Schmieröle. Die Veränderungen, welche die Schmieröle unter der Einwirkung verschiedener Faktoren erleiden, sind Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen. Die interessante Arbeit F. Schreibers⁶⁵⁾ über das Verhalten hochsiedender Mineralöle bei der Erhitzung im Luft- und Dampfraum kam in dieser Zeitschrift zum Abdruck und braucht deshalb hier nicht besprochen zu werden.

G. Meyerheim⁶⁶⁾ setzte zwei dunkle Eisenbahnöle, mit Asphaltgehalt nach Holde von 0,42 und 0,47%, während 8 Monate der Einwirkung vom zerstreuten Tageslicht, resp. von Radiumstrahlen aus; der Asphaltgehalt stieg nach dieser und jener Behandlung (wie übrigens auch nach Aufbewahren während derselben Zeit im Dunkeln) um ungefähr denselben Betrag: auf 0,64—0,69, resp. 0,70—0,93%.

C. Waters⁶⁷⁾ untersuchte die Einwirkung von Luftsauerstoff auf Schmieröle bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenlichte. In einem hellen Schmieröl fand er nach 22 Tagen eine ziemlich bedeutende Gewichtszunahme — um 1,83%; während dieser Zeit wurden außerdem infolge der Oxydation

des Öles, 0,37% Kohlensäure und 0,89% Wasser entwickelt. Aus dem Öl konnte ca. 1% einer hellbraunen, in Benzin unlöslichen, in Alkohol und noch leichter in alkoholischem Kali löslichen Stoffes mit 19,3—19,6% Sauerstoffgehalt ausgeschieden werden; der Säuregrad des Öles stieg von 0,08% auf 3,60—3,75% (auf Oleinsäure berechnet).

Verschiedene interessante Angaben über die Veränderungen von Schmierölen finden sich auch im Berichte des Kgl. Materialprüfungsamtes⁶⁸⁾. In mehreren gebrauchten Turbinenölen wurden gummiartige Ausscheidungen gefunden, die aus Öl, Eisen- und Kupferseifen, Schmutz und Metallflittern bestanden; die Säuren dieser Seifen zeigten das Verhalten von Erdölsäuren, wie sie durch Oxydation von Schmierölen mit Luft gebildet werden. Ähnliche Seifen bildeten sich auch bei längrem Erhitzen eines reinen Turbinenöls mit Eisenoxyd bei 60—70%. — Ein Zylinderöl, das bei der Verhärzungsprüfung sich nicht schlechter verhielt als zwei andere, welche gut arbeiteten, bildete im Zylinder einer Gasmaschine einen schwarzbraunen harten Rückstand, bestehend zu $\frac{3}{4}$ aus kohligen organischen und ca. zu $\frac{1}{4}$ aus anorganischen Stoffen und sehr dickem Öl. In einem fetthaltigen Zylinderöl aus dem Betriebe wurden ziemlich große Mengen freie Säure und Eisenseife gefunden, wodurch das Öl viel zäher wurde als es ursprünglich gewesen. Da die Kompondierung der Mineralöle mit Fetten ihre Verdampfbarkeit nicht vermindert, wird die Vermutung ausgesprochen, daß der günstige Einfluß der Kompondierung eben auf der Bildung solcher Seifen beruht.

Paraffin. R. Zaloziecky⁶⁹⁾ macht interessante Mitteilungen über das von Weiser patentierte Preßverfahren. Das Wesen dieses Verfahrens besteht darin, daß hydraulische Pressen durch eigens konstruierte, mit Schläuchen aus Filtertuch ausgelegte und mit Dampf angewärmte Siebholre ersetzt werden. Der Paraffingetsch aus Filterpressen wird automatisch in eine Maischmaschine befördert und dort zu einem dünnen, leicht pumppbaren Brei verarbeitet, welcher dann in die Preßschwitzröhren gedrückt wird. In der Raffinerie von G. Oberleithner in Schönenberg (Galizien), wo Zaloziecky das Weisersche Verfahren im Betriebe kennen gelernt hat, wird aus dem Boryslawer Erdöl 37% Filterpressengetsch, daraus in den Preßschwitzröhren 40% Preßgut gewonnen, das Preßgut gelangt in die Schwitzkammer, wo es 41% geschwitzte Schuppen ergibt; diese letzteren werden schließlich nach üblichen Methoden zu Weißparaffin raffiniert, dessen Ausbeute 5,5—5,7% vom Rohöl beträgt. Die Hauptvorteile des Weiserschen Verfahrens sind: große Ersparnis an Arbeit, leichtere Verarbeitung von öligen und schmierigen Gatschen, bessere Ausbeuten usw.

A. Guiselin⁷⁰⁾ beschreibt seine Versuche über Redestillation von Rohparaffinkuchen. Beim Abdestillieren von Paraffinölen wird aus den ersten und den letzten Fraktionen fast dasselbe Paraffin gewonnen; unterwirft man aber das abgepreßte

⁶¹⁾ N.-A.-V.-St. P. 951 272 u. 951 729.

⁶²⁾ Petr. Rev. 1910, Nr. 482.

⁶³⁾ N.-A.-V.-St. P. 955 372.

⁶⁴⁾ Moniteur pétr. 1910, Nr. 25 u. 26.

⁶⁵⁾ Diese Z. 23, 99 (1910).

⁶⁶⁾ Chem.-Ztg. 1910, 454.

⁶⁷⁾ J. Ind. Eng. Chem. 1910, 451.

⁶⁸⁾ Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1910, 438.

⁶⁹⁾ Petroleum 5, 636; diese Z. 23, 1145 (1910).

⁷⁰⁾ Rev. pétr. 1910, 243.

Paraffingatsch einer Redestillation, so zerfällt es in Fraktionen von verschiedenen Eigenschaften. Bei solcher Redestillation (unter 10 cm Vakuum und mit sehr kleinen Mengen Wasserdampf) eines Rohparaffinkuchens vom F. 49° erhielt Guiselin 11 ca. gleich große Fraktionen, deren Schmelzpunkt von 40 bis auf 58° stieg; der Rückstand (etwa 6,5% des ganzen) hatte einen F. 61° und nach Reinigung mit Schwefelsäure 65°, war amorph und Ozokerit ähnlich. Der Schmelzpunkt des Rohparaffins kann auch ohne Redestillation, durch energische Behandlung mit großen Mengen Schwefelsäure (bei 80°) um mehrere Grade erhöht werden.

J. Tanne und G. Oberländer⁷¹⁾ schlagen vor, paraffinhaltige Erdölrückstände in mit 5—10% Eisessig vermischt Benzin aufzulösen und daraus das Paraffin ausfrieren zu lassen; in Gegenwart von Eisessig soll das Paraffin nicht amorph, sondern als feinkörniger Brei sich ausscheiden. Es erscheint sehr zweifelhaft, ob die Verwendung eines so teuren Stoffes, wie Eisessig, in diesem Falle sich rentieren würde.

Manche nützliche Winke über die Fabrikation von Paraffin enthält ein Aufsatz von F. Breth⁷²⁾.

E. Graefe⁷³⁾ untersuchte die Volumenvergrößerung beim Schmelzen und Auflösen von verschiedenen Paraffinen. Sie beträgt beim Schmelzen 11—15% und zwar wächst sie mit steigendem Schmelzpunkt; die Herkunft der Erdölparaffine ist dabei ohne wesentlichen Einfluß, die Ausdehnung der Braunkohlenparaffine ist etwas größer, als die der Erdölparaffine vom gleichen Schmelzpunkt, was mit größerem Gehalt der ersten an ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Zusammenhange steht. Die Ausdehnung der Paraffine beim Auflösen ist fast dieselbe, wie beim Schmelzen; beim schnellen Lösen tritt eine ziemlich starke Abkühlung ein, woraus sich die Lösungswärme in 10 Gewichtteilen Benzol zu ca. 42 Cal. ergeben hat.

Verschiedenes. C. Condrea⁷⁴⁾ untersuchte die Vergasung der rumänischen Öle und fand, wie übrigens zu erwarten war, daß Öle aus paraffinischen Rohölen unter gleichen Bedingungen mehr Gas und von größerem calorischen Nutzeffekt geben, als solche aus paraffinarmen Erdölen.

Die eingehende Untersuchung W. Hempeles⁷⁵⁾ über die Ölgasbildung ist bereits in dieser Zeitschrift referiert worden.

J. Ostromielsky und J. Bujański⁷⁶⁾ fanden, daß Erdöldämpfe in Gegenwart von Nickel, Nickeloxyd oder Manganoxyden nur zu Gas und Koks, ohne Bildung von flüssigen Produkten, sich zersetzen lassen. Aus dem Erdöl von Balachany gewannen sie bei 600—700°, in Gegenwart von Nickeloxyd, 40% Koks und 60% Gas vom spez. Gew. 0,23; die Zusammensetzung dieses Gases war: 72—75% Wasserstoff, 22,4 bis 26,8% gesättigte Kohlenwasserstoffe, 0,7% Äthylen und 1,5% Kohlenoxyd; das niedrige spez. Gew. des

Gases läßt seine Verwendbarkeit zur Luftschifffahrtszwecken als wahrscheinlich bezeichnen; für die praktische Ausführbarkeit des Verfahrens würde natürlich in erster Linie die Regenerierbarkeit des Nickeloxyds in Frage kommen.

Die „Patent Hydrocarbon Ltd.“ will eine glatte Umwandlung von hochsiedenden Erdölfaktionen in leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe durch gleichzeitiges Durchleiten von Öl- und Wasserdämpfen über hoherhitzte Eisenspäne unter Luftabschluß zustande bringen⁷⁷⁾.

Die seit Jahren von zahlreichen Forschern behandelte Aufgabe der rationellen Überführung von Erdölfaktionen in aromatische Kohlenwasserstoffe ist Gegenstand zweier neuer Arbeiten gewesen. Von der Voraussetzung ausgehend, daß dabei Benzol aus dem intermediär sich bildenden Acetylen entsteht und daß diese Reaktion durch Katalyse beschleunigt werden könnte, haben J. Ostromielsky und J. Bujański⁷⁸⁾ nach einem geeigneten Katalysator gesucht und in Gegenwart von metallischem Eisen eine gewisse, wenn auch nicht sehr bedeutende Erhöhung der Ausbeute an Benzol (10,9% gegen 7,75% ohne Eisen) festgestellt. — A. Nikiforoff⁷⁹⁾ destilliert Naphta bis zur Verkokung und leitet das Kohlenwasserstoffgemisch gleichzeitig mit hochüberhitztem (800—1000°) Wasserdampf durch einen Zerstäubungsapparat; der auf diese Weise gewonnene Teer soll bis 20% Benzol enthalten.

Zwei neue interessante Patente der „Steaua Romana Petroleum Ges.“ befassen sich mit der Verarbeitung von Säureteer, resp. von sog. schwarzer Schwefelsäure der Petroleumraffinerien. Nach dem einen⁸⁰⁾ wird der Säureteer in Retorten unter Einblasen von vorerhitzter Luft auf 250—350° erhitzt; das Einblasen von Luft hat eine glatte Bildung von schwefliger Säure, ohne störende Nebenbildung von Schwefel und Schwefelwasserstoff zur Folge. Nach dem zweiten Patent⁸¹⁾ wird schwarze Schwefelsäure, ebenfalls unter Einblasen von Luft, in siedende reine Schwefelsäure kontinuierlich zugeführt; unter Oxydation aller organischen Stoffe destilliert reine Säure über.

[A. 80.]

Die Acetylierung der Baumwollcellulose.

Von CARL G. SCHWALBE, Darmstadt.

(Eingeg. 4.5. 1911.)

In einer ersten Mitteilung über die Acetylierung der Baumwollcellulose¹⁾ habe ich den Nachweis erbracht, daß die nach den gebräuchlichen Verfahren der Acetylierung hergestellten Celluloseacetate samt und sonders sich von Hydrocellulosen ableiten, da ihre Verseifungsprodukte alle ein sehr deutliches Reduktionsvermögen aufweisen²⁾. Ich

⁷⁷⁾ D. R. P. 226 135; diese Z. 23, 2234 (1910).

⁷⁸⁾ J. russ. phys.-chem. Ges. 1910, 195.

⁷⁹⁾ D. R. P. 229 070; diese Z. 23, 2110 (1910).

⁸⁰⁾ D. P. 224 566; diese Z. 23, 2105 (1910).

⁸¹⁾ D. R. P. 221 615; diese Z. 23, 1240 (1910).

¹⁾ Diese Z. 23, 433ff. [1910].

²⁾ Durch Elementaranalyse ist dieser Nachweis auch schon von Ost, diese Z. 19, 996 (1906) erbracht worden.

⁷¹⁾ D. R. P. 226 136; diese Z. 23, 2346 (1910).

⁷²⁾ Seifensiederzg. 1910, 292 u. 335; diese Z. 23, 1742 (1910).

⁷³⁾ Chem. Revue 1910, 3.

⁷⁴⁾ Rev. gén. 1910, Nr. 16—18.

⁷⁵⁾ J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1910, Nr. 5 bis 9; diese Z. 23, 811 (1910).

⁷⁶⁾ J. russ. phys.-chem. Ges. 1910, 195.