

lichen, noch überhaupt feststellen, wieviel Vorträge zurückgewiesen sind; direkt nach der Tagung werden alle Aufzeichnungen betreffend die zurückgewiesenen Vorträge und ähnliche Mitteilungen vernichtet; Protokolle darüber sind für die Kongreßleitung streng geheim und vertraulich.

17. Vorträge ausgesprochen polemischen, reklamhaften oder persönlichen Charakters sind schon deshalb ungeeignet und werden von vornherein zurückgewiesen, unbekümmert um den Wert, den sie sonst haben mögen.

18. Die Kongreßleitung behält sich das Recht vor, angemeldete Vorträge zurückzuweisen.

19. Die Kongreßleitung behält sich das Recht vor, den ganzen Vortrag oder nur den Auszug oder nur den Titel abzuordnen, in jedem Falle aber mit dem Namen und der Adresse des Autors.

20. Die Autoren werden ersucht, auf ihren Manuskripten die Abteilungen zu bezeichnen, in denen sie ihre Vorträge zu halten wünschen; die Kongreßleitung wird diese Wünsche nach Möglichkeit berücksichtigen, behält sich aber das Recht vor, die Vorträge einer anderen Abteilung zuzuteilen, die sie für geeigneter hält; diese Disposition ist endgültig.

21. Die Autoren werden keine Korrekturabzüge ihrer Vorträge oder Auszüge erhalten, auch werden diese nach ihrer Empfangnahme seitens des amerikanischen Ausschusses nicht nochmals durchgesehen; der Druck wird dem Manuskript entsprechen.

22. Die für den einzelnen Vortrag erforderliche Zeit darf zehn (10) Minuten nicht überschreiten; Ausnahmen bedürfen der besonderen Erlaubnis des Arbeitsausschusses.

23. In Abwesenheit des Autors oder seines Stellvertreters wird nur der Titel des Vortrages verlesen, und eine etwa sich anschließende Diskussion muß sich auf die gedruckte Fassung des Vortrages stützen, weil weder der Vortrag selbst noch sein Auszug verlesen werden wird. Ausnahmen von dieser Bestimmung bleiben der Regulierung seitens jedes einzelnen Arbeitsausschusses vorbehalten.

24. Diskussionen ausgesprochen polemischen, reklammäßigen und persönlichen Charakters werden vom Vorsitzenden abgeschnitten, und ihr Abdruck im gedruckten Bericht wird nicht zugelassen; die Entscheidung des Vorsitzenden ist endgültig und keiner Revision oder Berufung unterworfen.

25. Die Diskussionsredner erhalten Gelegenheit, ihren Bericht über ihre Bemerkungen zu redigieren; doch wird es nicht nötig sein, ihnen Korrektur vorzulegen; immerhin wird man ihnen darin, wenn es irgend angeht, zu Willen sein.

26. Die Diskussionsredner müssen vom Pult aus und dürfen nicht von ihren Plätzen aus sprechen.

25. Broad Street, New York City.
December 28. 1911. [A. 8.]

Weitere Mitteilungen über den Kongreß befinden sich auf Seite 178 unter Vereinsnachrichten.

Katalyse und Erdölbildung.

Von C. ENGLER und E. SEVERIN.

(Eingog. 6./1. 1912.)

Auf Grund seiner Versuche der Destillation von käuflichem Stearin und Olein hat A. K ü n k -

l e r ¹⁾ vor einiger Zeit die Ansicht vertreten, daß die Bildung des Erdöls in der Natur ohne nennenswerten Druck erfolgt sei. Er destillierte die genannten Fettsäuren unter gewöhnlichem Atmosphärendruck und fand, daß sie sich dabei ebenso leicht und vollständig in Erdkohlenwasserstoffe umsetzten wie beim Erhitzen unter Überdruck.

Schon lange war bekannt, daß aus Fetten und hochmolekularen Fettsäuren bei der Destillation, auch beim Erhitzen ohne Destillation, so auch schon bei der Zersetzung der Fette mit überhitztem Wasserdampf, sich flüssige Kohlenwasserstoffe bilden, doch immer nur in kleinen Mengen, worauf der eine von uns bereits in seiner ersten Arbeit über die Überführung des Fischtrans durch Druckdestillation in „Erdöl“ ausdrücklich hingewiesen hat²⁾.

Um hierüber Klarheit zu erlangen, wurden, da K ü n k l e r die Art und Weise seines Arbeitens aus „technischen Rücksichten“ verschwieg, Olein und Stearin unter den verschiedensten Bedingungen unter gewöhnlichem Atmosphärendruck der Destillation unterworfen. Immer jedoch wurden neben viel sauerstoffreichen und sauren Zersetzungsprodukten nur relativ wenig Kohlenwasserstoffe erhalten. Der Beginn der Zersetzung und Destillation trat beim Olein immer erst bei etwa 340°, beim Stearin über 350° ein (siehe Tab. I u. II, S. 156), und sowohl der Sauerstoffgehalt als auch die Säurezahl der Destillate zeigte, daß die Abspaltung von Wasser und Kohlensäure bzw. die Bildung der Kohlenwasserstofföle mit steigender Temperatur nur langsam in die Höhe ging und erst über 400° ein rascheres Tempo einschlug.

Der Schlüssel für die wahrscheinlich eingehaltene Arbeitsweise fand sich in einer früheren Arbeit von K ü n k l e r und S c h w e d e i m ³⁾, worin dargetan werden soll, daß die Bildung des Erdöls aus den Fettresten unter Zwischenbildung von Seifen der alkalischen Erden usw., also unter Mitwirkung der Gesteinsmaterialien wie Kalk, Ton usw. vor sich gehe, wobei durch Erhitzen der fettsauren Salze zuerst Ketone entstehen sollen, die dann unter weiterer Mitwirkung von Kalk usw. in Kohlenwasserstoffe und Wasser zerfallen.

Bekanntlich haben W a r r e n und S t o r e r ⁴⁾ schon vor langer Zeit die Zwischenbildung von Kalkseifen angenommen, ohne jedoch den Ketonen dabei als Zwischenprodukten eine Rolle zuzuwenden. Andererseits ist es nach den neueren Untersuchungen von S a b a t i e r und S e n d e r e n s, M a i l l e, I p a t i e w (siehe unten) bekannt, daß unter bestimmten Bedingungen die Fettsäuren bzw. die Fettsäureester unter der Mitwirkung von Kontaksubstanzen wie Tonerde, Thonerde usw. sich Ketone bilden, auch daß diese sich weiter in Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxyd umsetzen können (I p a t i e w). Endlich ist bekannt, daß die hochmolekularen Fettsäuren, z. B. Stearinsäure, beim Erhitzen Ketone (Stearon), Wasser und

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1910, I, 2031; Seifensiederztg. 37, 291.

²⁾ Berl. Berichte 21, 1919 (1888).

³⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1322; 1909, I, 871; nach Seifensiederztg. 35, 165, 1285, 1341, 1365, 1393 (1908).

⁴⁾ Mem. Amer. Acad. 9, 1777. Jahresber. d. Ch. 1868, 331.

Kohlensäure, aber auch Kohlenwasserstoffe liefern. Auch die niederermolekularen Säuren zerfallen beim Erhitzen auf höhere Temperaturen im offenen oder im Druck-Rohr nach zwei Richtungen: unter Bildung von Ketonen und von Kohlenwasserstoffen mit entsprechenden Nebenprodukten⁵⁾. Essigsäure gibt Aceton, aber hauptsächlich Sumpfgas, Phenylessigsäure Acetophenon und vorwiegend Toluol. Die Ester geben Äthylene und entsprechende Nebenprodukte; Essigsäure-Äthylester, z. B. Äthylene und Essigsäure, Benzoesäure-Äthylester: Äthylene und Benzoesäure, Benzoesäure-Amylester: Amylen und Benzoesäure. Phenylessigsäure-Methylester spaltet sich dagegen in der anderen Richtung unter Bildung von Toluol und Methylalkohol. Man erkennt hieraus, daß der Ketonzerfall bei Säuren und Estern durchaus kein regelmäßiger ist. In höherem Maße wäre dies zu erwarten, wenn Zwischenbildung von Kalksalzen stattfände, obgleich, wie schon erwähnt, Warren und Storer keine Ketone, sondern nur Kohlenwasserstoffe aufführen.

Gegen eine intermediäre Ketonbildung spricht auch die Tatsache, daß bis jetzt in den Erdölen und festen Bitumen noch keine Ketone aufgefunden wurden. Bei den scharfen Reaktionen, die man dafür besitzt, hätte man sie sicherlich schon aufgefunden, wenn sie vorhanden wären. Würden sie aber als Massenzwischenprodukt auftreten, so müßten doch wenigstens noch Reste vorhanden sein, so gut wie von den Säuren, den Estern, Äthylenen usw.

Auch die Zwischenbildung von Kalkseifen ist unwahrscheinlich, denn es ist uns bis jetzt noch nie gelungen, irgend nennenswerte Mengen derselben aufzufinden⁶⁾. Im Karlsruher Laboratorium wurden wiederholt bituminöse Gesteinsmaterialien nach Beseitigung des Bitumens durch Auslaugen mit Benzol und darauffolgendes Kochen des getrockneten Restes mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, um die Säuren der Seifen wieder frei und löslich zu machen, auf die Anwesenheit solcher Seifen geprüft, aber ohne Erfolg. Ein derartiges Dauerzwischenprodukt müßte aber da und dort in erheblichen Mengen auftreten, wenn es in der Gesamtmetamorphose eine so große Rolle spielte. Wir sind deshalb der Ansicht, daß die Fett- und Wachsreste ohne die Zwischenbildung von Seifen und auch ohne nennenswerte Ketonbildung über die festen Bitumen in das Erdöl übergegangen sind.

Wohl aber ist daran zu denken, daß die Gesteinsmaterialien als Katalysatoren in anderer Weise beschleunigend, sowie auch orientierend auf den Erdölbildungsprozeß mit eingewirkt haben.

Der Gedanke, daß durch Anwesenheit von Kontaksubstanzen der Vorgang der Umwandlung der organischen Reste in Erdöl beschleunigt und in gewisser Richtung orientiert werde, ist schon ein

alter. Im Jahre 1881 stellte Ochsensius⁷⁾ eine Theorie auf, wonach die Fettreste mariner Fauna, nachdem diese durch Einbruch von Mutterlaugensalzen getötet war, durch die Berührung mit den Magnesium- und Aluminiumsalzen jener Laugen in Erdöl umgewandelt wurden. Eingehende Untersuchungen stellten dann Heusler⁸⁾ und Aschan⁹⁾, später auch Engler und Rountala¹⁰⁾ über die Wirkung des Aluminiumchlorids auf gewisse Teile des Erdöls selbst, sowie auf Äthylenkohlenwasserstoffe an. Heusler erwieß dabei die Bildung von Schmierölen, die anderen die von Naphthenen neben Methankohlenwasserstoffen und Schmierölen. Zalogiecki¹¹⁾ äußert zum erstenmal den Gedanken einer Mitwirkung der festen Gesteine bei der Erdölbildung, womit im wesentlichen wohl nur Kontaktwirkung gemeint sein kann.

Einen neuen Impuls in dieser Richtung gaben in der Folge die klassischen Versuche von Sabatier und seinen Mitarbeitern, insbesondere Sanderens und Mailhe über die Kontaktwirkung der Metalle, ihrer Oxyde und Salze. Von speziellem Interesse sind die Versuche derselben über die Wirkung von Katalysatoren auf Fettsäuren und auf Alkohole, sowie besonders die neuesten Versuche von Sabatier und Mailhe¹²⁾ mit Estern. Von den katalytisch wirkenden Metalloxyden wurden besonders die folgenden zwei Gruppen untersucht: 1. unterhalb 400° durch Alkoholdämpfe nicht reduzierbare Metalloxyde, die aber katalytisch die Alkohole zerlegen, teils zu Aldehyden und Wasserstoff, teils zu Äthylenen und Wasser; 2. reduzierbare Metalloxyde, wobei teilweise Oxydationsprodukte wie Aldehyde, Säuren, Wasser, Kohlensäure entstehen. Von besonderem Interesse für die vorliegende Frage sind die Oxyde der 1. Gruppe, die in folgende Untergruppen zerfällt: a) wasserstoffabspaltende, wie Manganoxydul, orangefarbiges Stannoxyd und Cadmiumoxyd; b) wasserabspaltende: bei 300° getrocknete gefällte Tonerde, Thoroxyd, blaues Wolframoxyd; sie geben mit Alkohol schon unterhalb 250° reines Äthylene mit nur Spuren Aldehyd; c) zweifach katalytisch wirkende Oxyde: Cr₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, UO₂, Mo₂O₃, V₂O₃, ZnO, sie bilden mit Alkoholen gleichzeitig Wasserstoff und Aldehyd, Wasser und Äthylene. Es kommt sehr auf die Art und Weise der Darstellung der Oxyde an, auch bewirkt Temperaturerhöhung wesentliche Beschleunigung der Reaktion. Abweichend von den gewöhnlichen primären Alkoholen verhält sich der Methylalkohol.

Fettsäuren werden (Sanderens) besonders leicht mit Thoroxyd, weniger gut mit Tonerde, ferner aber auch mit Chromoxyd, Zinkoxyd und Cadmiumoxyd (Mailhe) bei 350—450° in Ketone, Kohlensäure und Wasser gespalten; es

⁷⁾ Z. d. geolog. Ges. **33**, 510; Natur 1882, Nr. 29; Chem.-Ztg. 1891, Nr. 51; 1896, Nr. 39.

⁸⁾ Diese Z. **9**, 288, 318 (1896).

⁹⁾ Liebigs Ann. **324**, 1 (1902).

¹⁰⁾ Berl. Berichte **42**, 4610, 4613, 4620; **43**, 388.

¹¹⁾ Chem.-Ztg. 1907, 1171; Dingl. Journ. **280**, 5, 69, 85, 133 (1891).

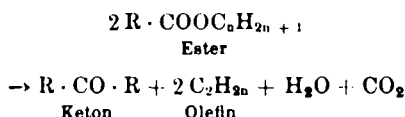
¹²⁾ Chem.-Ztg. 1909, 18, 30; 1910, 1173, 1182; 1911, 437.

⁵⁾ Oppenheim u. Precht, Berl. Berichte **9**, 325 (1876). Engler u. Löw, ebenda **26**, 1436 (1893).

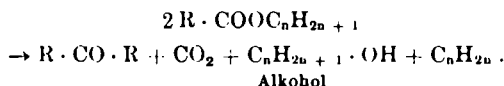
⁶⁾ Nur in einem Braunkohlenbitumen nimmt Gräfe (Braunkohle **6**, 220 [1907]) auf Grund eines Aschengehaltes die Anwesenheit von Seifen an, deren Anwesenheit in diesem Falle aber auch auf andere Weise erklärt werden kann.

entstehen symmetrische Ketone, aus Säuregemischen gemischte Ketone neben den symmetrischen Ketonen der Einzelsäuren. Bei der Zersetzung der Ester durch Metalloxyde entstehen die Produkte der verkuppelten Komponenten: Ketone aus den Säure- und Äthylene aus den Alkoholkomponenten des Esters. Dabei kann das Äthylene einen Teil der Säure noch zu Aldehyd reduzieren. Der Vorgang der Ketonbildung wird durch vorübergehende Bildung fettsaurer Salze der Metalloxydkatalysatoren und Wiederzerfall dieser in gewöhnlicher Reaktionsweise (Keton + Kohlensäure + Metalloxyd) erklärt. Bei der Bildung der Äthylene aus Alkoholen tritt das Metalloxyd in seiner sauren Funktion (wie z. B. H_2SO_4) in Wirkung. In einer späteren Arbeit¹³⁾ wird nachgewiesen, daß die Metalloxyde in sehr verschiedener Weise auf die Ester wirken.

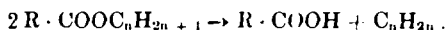
Mit Tonerde verläuft die Reaktion nach der Gleichung:



mit Thoroxyd:



Titansäure und Borsäure spalten in Säure und ungesättigten Kohlenwasserstoff:



Schon vor Sabatier, Mailhe und Sanderens hatte Ipatiew¹⁴⁾ gefunden, daß der Alkohol bei Gegenwart von gewissen Metallen und Metalloxyden bei viel niedriger Temperatur als für sich allein katalytisch zerfällt, und daß je nach der Natur der Metalloxyde, nach der Höhe des angewandten Druckes und der Temperatur mehr oder weniger Aldehyd und Wasserstoff oder Äthylene und Wasser sowie gasige Produkte (H_2 , C_nH_{2n} , CO_2 , CO , $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) gebildet werden. Essigsäure¹⁵⁾ wird unter der Mitwirkung von Katalysatoren (Zn , Fe , Al_2O_3 , NaOH , ZnO und einiger Carbonate) in zweierlei Richtungen gespalten: bei 530 bis 570° in der Hauptsache unter Bildung von Keton, Wasser und CO_2 unter besonderen Bedingungen von Wasserstoff bzw. Methan. Die Ketone, deren Bildung durch die Carbonate der Erdalkalimetalle und des Zinks besonders begünstigt wird, können im Entstehungszustande weiter in gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe und in Kohlenoxyd zerfallen.

Auch über die polymerisierende und isomerisierende Wirkung des Katalysators Tonerde hat Ipatiew¹⁶⁾ in neuester Zeit wichtige Wahrnehmungen gemacht. Aus Äthylenen ent-

stehen neben Methankohlenwasserstoffen Polyäthylene beziehungsweise deren Zerfallprodukte, ein Reaktionsverlauf, wie er von mir und Rountala bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid, und mit Halmá bei Erhitzen unter Überdruck von Amylen konstatiert wurde. Ebenso gelang ihm mittels Tonerde die Isomerisierung von Hexamethylen zu Methylpentamethylen. Man erinnert sich hierbei der Isomerisierung von Amylen zu Methylcyclobutan nach Aschan (a. a. O.).

Besonderes Interesse beansprucht die Nutzanwendung, die Ipatiew¹⁷⁾ schon im Jahre 1904 aus diesen katalytischen Vorgängen, zumal auch bei starken Drucken, auf die natürliche Entstehung des Erdöls gezogen hat. Er spricht sich darüber folgendermaßen aus:

„Schließlich muß ich noch eine Seite der Ergebnisse berühren, welche meiner Ansicht nach eine gewisse Aufmerksamkeit verdient. Bei der Zersetzung aller organischen Verbindungen, von welchen in dieser Abhandlung die Rede war, ist in allen Fällen zu bemerken, daß mit steigendem Druck und längerer Erhitzungsdauer die Gase immer ärmer an Kohlenoxyd und Wasserstoff werden, statt dessen aber der Gehalt an Grenzkohlenwasserstoffen wächst. Nach meiner Ansicht ist dieser Umstand für die Anhänger der Hypothese über den animalischen Ursprung der Naphtha (z. B. die Hypothese von Engler) von Bedeutung. Diese Frage will ich hier nicht näher besprechen, da ich zu derselben nach Beendigung einer gewissen Versuchsreihe zurückzukehren die Absicht habe, kann aber nicht unerwähnt lassen, daß Engler die Zersetzung der Fette unter einem Druck von 20 Atmosphären vornahm und in den gasförmigen Produkten bis 30% Kohlenoxyd und einen großen Wasserstoffgehalt¹⁸⁾ fand. Da in den Naturgasen diese Bestandteile sich nicht vorfinden, konnte dieser Umstand die Hypothese bis zu einem gewissen Grade unhaltbar machen. Nach meinen Versuchen aber muß dieser Einwand abgelehnt werden, da die hohen Drücke, mit denen ich arbeite, im Erdinnern unzweifelhaft herrschen können, folglich auch Kohlenoxyd und Wasserstoff verschwinden konnten. Außerdem muß man bei der Erörterung der sehr wichtigen Frage über die verschiedene Zusammensetzung der Naphtha von verschiedenem Ursprung auch die katalytischen Reaktionen berücksichtigen, welche während der Bildung der Naphtha oder ihres Lagerns im Innern der Erde vor sich gehen konnten.“

Es mag hierzu bemerkt werden, daß in der Tat auch schon der eine von uns (E.) nachweisen konnte¹⁹⁾, daß bei Destillation von Fettstoffen unter höherem Druck, z. B. beim Fischtran und bei der Ölsäure, erheblich weniger Kohlsäure, bei der Ölsäure auch erheblich weniger Kohlenoxyd, und in beiden Fällen erheblich mehr Sumpfgas gebildet wurde als bei Destillation unter Atmosphärendruck. Genau wie bei den Ipatiew'schen Versuchen wurden im ersteren Falle (Über-

¹³⁾ Sabatier u. Mailhe, Chem.-Ztg. 1911, 437.

¹⁴⁾ Berl. Berichte 36, 1997 (1903).

¹⁵⁾ Ipatiew, J. Ruß. Phys. Chem. Ges. 40, 514; Chem. Zentralbl. 1908, II, 1099.

¹⁶⁾ Berl. Berichte 37, 2983 (1904).

¹⁷⁾ Berl. Berichte 24, 2978, 2987 (1911).

¹⁸⁾ Freier Wasserstoff wurde nicht gefunden, wohl aber Bildung von Methangas. Engler.

¹⁹⁾ Berl. Berichte 22, 92 (1889); ausführlicher Dingl. Journ. 271, 515 (1889).

Tabelle I.
Olein (rohe Ölsäure).
(Verseifungszahl 209; Säurezahl 180).

		Für sich langsam inner- halb 3 Std.	25 g Kieselgur + 10 g Olein 3 Std. dest.	40 g Seesand + 10 g Olein 3 Std. dest.	80 g Fullererde + 10 g Olein 3 Std. dest.	40 g Quarz- pulver + 10 g Ol. 3 Std. dest.
bis 370°	Destillat.-Beginn .	340°	260°	315°	210°	315°
	Ausbeute in Proz. .	32,5	58	37	45	54,5
	Beschaffenheit . .	flüssig, farbl.	flüssig, farbl.	flüssig, farbl.	flüssig, farbl.	flüssig, farbl.
	Spez. Gew. (15°) .	0,8649	0,8652	0,8710	0,8670	0,8180
	Säurezahl	164	148	181	88,5	72,9
über 370°	Ausbeute in Proz. .	61,25	38	47	38	27,5
	Beschaffenheit . .	flüss. fluoresc.	flüss. fluoresc.	flüss. fluoresc.	flüss. fluoresc.	flüss. fluoresc.
	Spez. Gew. (15°) .	0,8226	0,8696	0,8678	0,8734	0,8686
	Säurezahl	19,50	66,70	59,85	11	23,50
	Koks in Proz. . .	2,90	2,0	2,20	5,50	2,10
	Verlust in Proz. .	3,35	2,0	13,80	11,50	15,90

Tabelle II.
Stearin (rohe Stearinsäure).
(Verseifungszahl 202,4; Säurezahl 193,7).

		Für sich langsam inner- halb 3 Std.	25 g Kieselgur + 10 g Stearin 3 Std. dest.	40 g Seesand + 10 g Stearin 3 Std. dest.	80 g Fullererde + 10 g Stearin 3 Std. dest.	40 g Quarz- gröbl. pulv. + 10 g Stearin 3 Std. dest.	40 g Quarz- fein pulv. + 10 g Stearin 3 Std. dest.
bis 400°	Destillat.-Beginn	358°	290°	300°	250°	250°	300°
	Ausbeute in Proz.	40,8	70	60	47	84,5	77
	Beschaffenheit .	fest, farblos	fest (flüss. fluoresc.)	fest, farblos	flüssig, hell	flüssig, hell	flüssig, hell
	Spez. Gew. (15°)	—	—	—	0,7973	0,7870	0,7892
	Säurezahl . . .	179	102	92,5	41,5	30,1	31,5
über 400°	Ausbeute in Proz.	41,7	13,5	30,0	42,0	7,0	10,0
	Beschaffenheit .	fest, gelb	fest, dunkel- braun	fest, dunkel- braun	fest, braun	fest, braun	fest, braun
	Säurezahl . . .	34,8	38,1	41,6	5,1	4,8	3,0
	Koks in Proz. .	3,4	4,1	3,9	4,1	2,0	0,8
	Verlust in Proz.	14,1	12,4	6,1	6,9	6,5	12,2

Tabelle III.
Versuche mit Stearin und Quarzpulver.

		100 g Quarz pulv. + 25 g Stearin	100 Teile Destillat gaben:		Elementaranalyse		
			nach Behandeln mit KOH	nach Behandeln mit H ₂ SO ₄	C Proz.	H Proz.	O Proz.
I. bis 400°	Ausbeute in Proz. .	69	66	56			
	Spez. Gew. (15°) .	0,7969	0,7838	0,7795			
	Verseifungszahl . .	42,4	—	—			
	Säurezahl	32	—	—			
II. über 400°	Ausbeute in Proz. .	12	7		85,26	13,60	1,14
	Schmelzpunkt . . .	76—77°	77—78°				
	Verseifungszahl . .	8,5	—				
	Säurezahl	8	—				
	Koks in Proz. . . .	—	4				
	Verlust in Proz. .	—	15				

Tabelle IV.
100 Vol. des Destillates I gaben:

Fraktionen	nach Behandeln mit KOH				nach Behandeln mit H ₂ SO ₄			
	Ausbeute in Proz.	Spez. Gew. (15°)	Elementaranalyse		Ausbeute in Proz.	Spez. Gew. (15°)	Elementaranalyse	
			C Proz.	H Proz.			C Proz.	H Proz.
80—200°	14,20	0,7422	85,59	14,35	11,62	0,7381	84,70	15,49
200—240°	14,90	0,7683	85,54	14,36	13,30	0,7672	85,12	15,57
240—260°	14,90	0,7786	85,44	14,30	13,30	0,7759	84,92	14,87
260—280°	23,50	0,7857	85,30	14,43	20,40	0,7844	85,01	14,51
280—300°	14,50	0,7940	85,46	14,31	11,62	0,7902	85,42	14,60
300—350°	14,50	0,8142	85,45	14,30	11,62	0,8125	86,25	13,77

druck) auch stets weniger ungesättigte Kohlenwasserstoffe (C_nH_{2n}) gefunden als unter gewöhnlichem Atmosphärendruck.

Weiter liegt vor ein Versuch Gräfers²⁰⁾, wonach beim Verschmelzen von Lycopodiumsporen mit Fullererde als Kontaksubstanz dasselbe Kohlenwasserstoffgemisch wie aus schottischem Schiefer erhalten wird, woraus zu schließen wäre, daß das anorganische Substrat (Ton) dieser Schiefer die Zersetzung des Schieferbitumens beim Erwärmen katalytisch bewirkt. Neuerdings hat N. Chr. Hviid²¹⁾ im Karlsruher Chem.-Techn. Institut den Nachweis geführt, daß beim Erhitzen von Ölsäure mit Ton (Pfersinger Kieselerde mit 70,32% SiO₂, 0,44 TiO₂, 13,30 Al₂O₃, 1,24 Fe₂O₃, 0,18 MnO, 0,88 CaO, 0,44 MgO, 4,11 K₂O, 1,57 Na₂O, 6,52 Glühverlust) die Ölsäure eine Spaltung unter teilweiser Bildung von Kohlenwasserstoffen und Gasen erfährt, die ohne Ton nicht oder doch nur in geringem Maße und erst bei höherer Temperatur eintritt. Gleiches Verhalten zeigt Schweineschmalz. Die erhaltenen Produkte scheinen, soweit dies die mehr nur qualitativen Versuche erkennen lassen, denjenigen der Druckdestillation von Fettstoffen nahe zu kommen, nur enthalten sie viel weniger leichtsiedende gesättigte Kohlenwasserstoffe und mehr Reste von Säuren. Die Wirkung wird auf Capillardruck, wodurch gerade wie durch äußeren Druck im Druckrohr die Zersetzungstemperatur erhöht und die Zersetzungsrichtung zugunsten der Bildung von flüssigen Produkten und Wasserabspaltung geändert wird, sowie auf katalytische Wirkung des Tons zurückgeführt, wobei eine vorübergehende Verseifung (siehe oben) die Versuche von Künckler und die Erklärungen von Sabatier und Mailhe) angenommen wird.

Bei Untersuchungen von Ubbelohde und Woronin²²⁾, die den Einfluß von Katalysatoren (Ton und Nickel) auf die Umwandlung des Erdöls bei Temperaturen von 180—450° studierten, wird gezeigt, daß die Höhe des Partialdrucks einzelner Gase von wesentlichem Einfluß auf den Verlauf des Prozesses ist. Wegen der Gleichgewichtsdrucke zwischen Öl und Gas können gewisse Reaktionen in Erdöllagen nicht mehr weiter

gehen, wenn der Partialdruck eines Gases bis zum Gleichgewichtsdruck gesteigert wird. Dies kann dann eintreten, wenn die Gase, welche das Erdöl selbst entwickelt, nicht frei entweichen können, also entsprechenden Druck auf das Erdöl ausüben. Die Umwandlung des Öls wird also anders verlaufen, wenn das Erdöllager unter Druck steht, als wenn dies nicht der Fall ist. Auch die Zusammensetzung der Gase ist in beiden Fällen verschieden, worauf schon Ipatiew hinweist (siehe oben) und wie sich dies auch aus den früheren Versuchen des einen von uns ergibt.

Im Anschluß an die obenerwähnten Versuche der Destillation von Ölsäure und Stearinsäure unter Atmosphärendruck für sich allein wurde von dem einen von uns (Severin) eine Reihe von Versuchen der Destillation derselben Rohmaterialien (käuflisches Olein und Stearin) unter Zusatz verschiedener Kontaksubstanzen vorgenommen, deren Resultate sich ohne weiteres aus den tabellarischen Zusammenstellungen (Seite 156 und 157) ergeben.

Aus vorstehenden Versuchsergebnissen ist zu entnehmen, daß die verwendeten „Katalysatoren“ im allgemeinen beschleunigend und auf die Temperatur der Zersetzung erniedrigend einwirken, wie dies schon Hviid berichtet hatte, daß sie aber dabei in sehr verschiedenem Grade die Zersetzung der beiden Fettsäuren beschleunigen, und daß dabei merkwürdigerweise das Quarzpulver eine stärkere Wirkung zeigt als die Fullererde, diese aber wieder eine bedeutend stärkere als Seesand und Kieselgur. Wenn deshalb eine katalytische Wirkung hierbei überhaupt in Frage kommt, was noch ungewiß ist, so muß dafür auch noch eine andere Erklärung als die der Zwischenbildung einer Seife gefunden werden, da an vorübergehende Bildung einer Seife der Fettsäuren mit reiner Kieselsäure doch wohl kaum zu denken ist. Auch diese Produkte erinnern in ihrem ganzen Verhalten an die Druckdestillate der Fettstoffe²³⁾, nur daß sie wieder mehr unzersetzte Fettsäuren und weniger leichtsiedende Kohlenwasserstoffe, zumal der Methanreihe enthalten. Immerhin zeigen die Elementaranalysen der mit Kalilauge und mit Schwefelsäure behandelten Fraktionen (Tabelle IV), daß namentlich die niedriger siedenden Kohlenwasserstoffe relativ mehr Methanole enthalten, während die mittleren und hochsiedenden gleich den Trandruckölen vorwiegend aus Naphthenen

²⁰⁾ Petroleum 6, 71 (1910).

²¹⁾ Petroleum 6, 429 (1911).

²²⁾ Petroleum 7, 13 und 334.

²³⁾ Engler, Berl. Berichte 21, 1816 (1888).

oder noch wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen zu bestehen scheinen.

Berücksichtigt man alle Umstände, welche bei dem natürlichen Umwandlungsprozeß der tierischen und pflanzlichen Reste im Erdöl in Betracht kommen, so wird man zugeben, daß dabei auch die mit den bituminösen Stoffen in Berührung kommenden Gesteinsmaterialien als Katalysatoren mitwirken. Seitdem man weiß, in welchem Grade gewisse Metalle, Metalloxyde und andere Kontaktsubstanzen beschleunigend und orientierend auf chemische Vorgänge namentlich bei höheren Temperaturen einwirken, und wie selbst die Bestandteile verschiedener Glassorten den Verlauf vieler Reaktionen beeinflussen, denkt man darüber anders als vor 20 Jahren. Dagegen wäre es zu weit gegangen, wollte man sagen, das Erdöl als Ganzes und insbesondere seine Differenzierung in Öle verschiedener Natur (Methanöle, Naphthenöle) sei lediglich mit Hilfe katalytische Wirkungen zustande gekommen. Vielmehr ist nachgewiesen — und zwar bis jetzt weit eingehender und schlagender als durch katalytische Reaktionen —, daß man mittels der Faktoren von Temperatur, Druck und Zeit nicht allein die Umwandlung der organischen Reststoffe in Erdöl, sondern auch, indem man sie gegenseitig modifiziert, die Bildung der verschiedenen Erdöltypen auch ohne Heranziehung von Katalysatoren genugsam erklären kann.

Karlsruhe, d. 5./1. 1912.

[A. 3.]

Neuer Extraktionsapparat für Flüssigkeiten.

Von Dipl.-Ing. FRITZ FRIEDRICHS, Ithaka, N. Y.,
V. St. A.

(Eingeg. 30./12. 1911.)

Alle bis jetzt existierenden Extraktionsapparate dieser Art haben den Nachteil, daß sie sehr zerbrechlich und schwer zu reinigen sind, und bei ihnen der Extrahend nur nach Auseinandernehmen der Teile erneuert werden kann. Alle diese Übelstände sind bei dem nebenstehend abgebildeten Apparat vermieden, so daß dieser zur vollständigen Ausätherung großer Flüssigkeitsmengen mit wenig Äther sehr geeignet ist.

Diese Vorrichtung ist dem Soxhlet'schen System nachgebildet, unterscheidet sich aber von

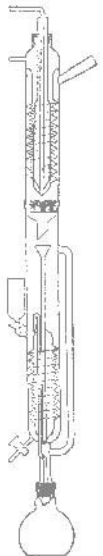
diesem hauptsächlich durch das höher angesetzte Heberrohr, den angesetzten Hahntrichter und das mit einem schraubenförmigen Mantel umgebene Einsatzrohr.

Um den Apparat in Gang zu setzen, wird er durch den Hahntrichter bis dicht unter die Ansatzstelle des Hebers mit dem Extrahenden gefüllt, durch das innere Trichterrohr so viel von dem Extraktor zugegeben, bis der Heber zweimal in Tätigkeit getreten ist und den in Schraubenlinien aufgestiegenen Extraktor in den Kolben abgeführt hat. Nach Aufsetzen des Kühlers kann dann mit der Extraktion begonnen werden. Die Dämpfe steigen analog den gebräuchlichen Extraktionsapparaten empor, werden im Kühler kondensiert und gelangen durch das innere Trichterrohr zum Boden des Apparates. Von hier steigt der Extraktor in kleinen Tröpfchen, den Schraubenwindungen des Einsatzrohres folgend, also lange Zeit mit dem Extrahenden in Berührung bleibend, nach Aufnahme des Extraktors zur Oberfläche, von wo er selbsttätig zum Kolben abgehebert wird, um von hier nach Zurücklassung des Extraktors seinen Kreislauf von neuem zu beginnen. Ist der Extrahend frei vom Extrakt, wovon man sich nach Entnahme einer Probe durch den angeschnittenen Hahn überzeugen kann, so läßt man, ohne den Gang des Apparates zu unterbrechen, durch denselben Hahn die extrahierte Flüssigkeit ab und durch den Hahntrichter frische Lösung zutreten.

Der aufgeschliffene Kühler ist ein sogenannter Schrauben-Rückflußkühler mit durch einen Luftmantel isolierten Wasserabflußrohr, welcher bei einem sparsamen Wasserverbrauch eine vorzügliche Kühlwirkung gewährleistet¹⁾.

Der Apparat bedarf außer dem zeitweisen Ab- und Zufließenlassen des Extrahenden keinerlei Wartung und kann bei Anwendung einer elektrischen Heizplatte ruhig über Nacht in Betrieb gehalten werden.

Der Apparat wird angefertigt und geliefert von der Firma Greiner & Friedrichs, G. m. b. H., Stützbach i. Thür. [A. 231.]



¹⁾ Beschr. in dieser Z. 23, 2425—2426 (1910).

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Der Zinkmarkt im Jahre 1911. Die Zinkindustrie kann mit den Ergebnissen des Jahres 1911 sehr zufrieden sein, sie hat nur wenige Jahre während ihres mehr als hundertjährigen Bestehens aufzuweisen, die für das Zinkgeschäft so günstig lagen, wie das verflossene. Die Rohzinkproduktion Oberschlesiens wird für das abgelaufene Jahr auf

159 000 t geschätzt, 1910 betrug sie 139 733 t. Die Preise setzten am Beginn 1911 mit 49 M für unraffiniertes Zink und 50 M für raffiniertes Zinkmarken pro 100 kg frei Hüttenstation ein, erreichten am Anfang Oktober mit 55,75 bzw. 56,75 M den Höchststand, fielen dann auf 53,50 bzw. 54,50. Die letzte Preisfestsetzung trat am 27./11. v. J. ein, wo seitens des Zinkhüttenverbandes die Preise für unraffiniertes bzw. raffiniertes Zink pro Dezember v. J. auf 53,80 bzw. 54,80 M, pro Januar 1912 auf