

zu chemischer Verfahren. Die Enden der stärkeren Drähte werden in geschmolzenes Kaliumnitrit getaucht, diejenigen der schwächeren werden in eine starke wässrige Lösung von Kaliumcyanid derart eingeführt, daß sie als Anoden einen elektrischen Stromkreis schließen; sie werden auf solche Weise sehr gleichmäßig angepitzt; insbesondere scheint die Kaliumnitritschmelze an Brauchbarkeit kaum noch zu übertreffen zu sein.

Die beim Ziehen aufeinanderfolgend zu benutzenden Düsen unterscheiden sich nur sehr wenig im Durchmesser — etwas mehr bei Draht, der aus der Hämmersmaschine kommt (ca. 0,75 mm), etwas weniger bei nicht bearbeitetem Draht. Gibt man beispielsweise von einem gesinterten Draht aus, welcher einen Durchmesser von etwa 0,65 mm besitzt und nicht vorher mechanisch bearbeitet worden ist, so kann man die Düsen bis zu etwa 0,35 mm stufenförmig um je etwa 0,0125 mm abnehmen lassen; von 0,35—0,1 mm beträgt der Abstand je 0,0065 mm, von 0,1—0,075 mm: je 0,003 mm, von 0,075—0,0375 mm: je 0,0025 mm und von 0,0375 bis 0,025 mm oder noch weniger: je 0,00125 mm. Es sind also etwa 100 Düsen nötig, um einen Draht von 0,025 mm aus solchem von 0,65 mm zu erzeugen. Die Temperatur soll beim Ziehen von Drähten zwischen 0,65 bis 0,45 mm 600—650°C betragen, dann bis zu 0,25 mm etwa 500° und schließlich etwa 400°.

Wenn ein Draht von ursprünglich 0,65 mm bis zu einem Durchmesser von 0,18 mm gezogen ist, dann kann er bei Zimmertemperatur, ohne zu brechen, um den Finger gewickelt werden. Bei Fortsetzung des Ziehprozesses bis zu geringeren Durchmessern wird der Draht mehr und mehr geschmeidig, bis er bei ungefähr 0,1 mm in jedem Sinn duktil ist, und wie jedes andere duktile Metall behandelt, also durch Düsen gezogen werden kann, die nicht über Zimmertemperatur erhitzt sind. Doch wird vorgezogen, die Düsen auch auf den letzten Stufen des Ziehprozesses zu erhitzen, da hierdurch das Ziehen etwas erleichtert wird.

Der in solcher Weise schließlich erhaltene Draht ist durch den von der Graphitschmiere herrührenden Graphitüberzug, wohl auch noch etwas Oxyd, blauschwarz gefärbt. Um die Drähte blank zu bekommen, führt man sie durch ein Glasrohr, durch welches Wasserstoff hindurchgeleitet wird, über 2 Messingwalzen weg, denen elektrischer Strom zugeführt wird, um den Draht mit diesem auf dunkle Rotglut zu erhitzen.

Der fertige Wolframdraht ist silberweiß; er besitzt eine außerordentlich hohe Zugfestigkeit, welche in einzelnen untersuchten Fällen 420—480 kg pro/qmm betrug; er ist geschmeidig, zähe, sehr elastisch und nicht magnetisch. An der Luft hält er sich bei Zimmertemperatur ausgezeichnet, eine stärkere oberflächliche Oxydation beobachtet man erst bei Rotglut. In reiner Salzsäure, Salpetersäure und Flüssäure ist er fast völlig unlöslich, wohl infolge Bildung eines Oxydbelags, dagegen wird er von Mischungen aus Salzsäure und Salpetersäure langsam, von solchen aus starker Flüssäure und Salpetersäure sehr schnell gelöst. Auch reine Schwefelsäure greift ihn erst bei höherer Temperatur

an; so wurden bei 200° in 8 Stunden nur 1,1% gelöst<sup>14)</sup>. Er wird von wässrigen Ätzalkalilösungen nicht angegriffen, wohl aber von geschmolzenen Alkalien, geschmolzenem Kaliumnitrit, Kaliumnitrat und Kaliumchlorat, welch letztere ihn schnell zu Wolframtrioxyd oxydieren. [A. 141.]

## Chemie und Technologie des Erdöls im Jahre 1911.

Von L. Gurwitsch, St. Petersburg.

(Eingeg. 18./4. 1912.)

### I. Erdöl.

Die noch immer zu bedeutenden Meinungsverschiedenheiten führende Frage über den Ursprung und die Bildungsweise der Erdöle hat in den neuen Arbeiten I p a t j e w<sup>1)</sup> einen interessanten Beitrag erfahren. Es gelang diesem Forscher, Äthylen (und auch Isobutylen) durch Erhitzung unter hohem Druck (Anfangsdruck 70 Atm.) zur Polymerisation zu bringen, wobei ein erdölähnliches Produkt erhalten wurde. Die Polymerisation des Äthylen begann bereits bei 325° und ging bei 380—400° sehr energisch vor sich. Das flüssige Produkt dieser Polymerisation siedete von 24° an und enthielt in den ersten Fraktionen neben Olefinen ca. 50% Methankohlenwasserstoffe, in folgenden auch Naphthene und dann auch wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe; der über 280° siedende Anteil (etwa 21%) wurde in Wasser umdestilliert und stellte ein dickes Öl dar, wovon sich 20% in konz. Schwefelsäure auflösten; aromatische Kohlenwasserstoffe sind nicht gefunden worden. Ähnlicherweise verlief die Reaktion auch in Gegenwart von Aluminiumoxyd; es bildete sich aber in diesem Falle eine viel größere Menge (44,7%) von über 280° siedenden Stoffen. Ohne Anwendung von Druck, durch bloßes Erhitzen konnte I p a t j e w eine ähnliche Polymerisation des Äthylen nicht erreichen. Die Polymerisation von Isobutylen ergab im allgemeinen analoge Resultate.

Da nun mehrere chemische Prozesse bekannt sind, welche in dem Erdinnern zur Bildung von Äthylen und seinen niederen Homologen führen könnten (ein solcher ist neuerdings wieder von L. V i g n o n<sup>2)</sup> entdeckt worden: die Einwirkung des hochüberhitzten Wasserdampfes auf Kohle in Gegenwart von Kalk, z. B. nach der Gleichung:



so wäre dadurch eine neue Möglichkeit zur Entstehung von Erdöl auf anorganischem Wege gegeben. I p a t j e w selbst äußert sich übrigens darüber sehr vorsichtig und bemerkt, daß das letzte Wort in der Frage der Erdölbildung nicht den Chemikern, sondern den Geologen gehören, welche im allgemeinen der organischen Theorie zuneigen. Es muß aber außerdem auch hier dasselbe betont werden, was von Engler den früheren anorganischen Synthesen des Erdöls entgegen-

<sup>1)</sup> Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1911, 1420; J. prakt. Chem. 84, 800.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 152, 871.

<sup>14)</sup> R u d e r, J. Am. Chem. Soc. 34, 387 (1912).

halten wurde: daß nämlich das erdölähnliche Produkt der I p a t j e w schen Synthese vieler, höchst charakteristischer Eigenschaften der weitmeisten natürlichen Erdöle entbehrt, und zwar fehlen die optische Aktivität, der Gehalt an wachsartigen Körpern, an komplizierten Stickstoffverbindungen usw. Die Synthese von I p a t j e w , wie auch diejenige von S a b a t i e r und S e n d e r e n s u. dgl. würde somit für die Bildung von Erdöl in der Natur jedenfalls nur in Ausnahmefällen in Betracht kommen können.

Ein kurzer Bericht über die Diskussion, welche in dem Institute of Mining and Metallurgy im Anschluß an einen Vortrag von E. C o s t e über die Erdölbildungshypothesen stattgefunden hat, findet sich in der „Chem.-Ztg.“ (1911, 1241 u. 1377). Zur Frage der Entstehung des Erdöls vgl. auch Aufsätze von H. M o h r <sup>3</sup>) und H. H i r s c h <sup>4</sup>).

A. K o s s <sup>5</sup>) untersuchte das Verhalten verschiedener sowohl links-, wie rechtsdrehender Fraktionen zweier javanischen Erdöle gegenüber Digitonin, welches mit Cholesterin und den Zersetzungprodukten des Cholesterins (auch mit allen Phenolen und Alkoholen, ausgenommen  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) eine Fällung gibt. Da keine der untersuchten Erdölfaktionen eine Fällung mit Digitonin zeigte, schließt K o s s , daß weder Cholesterin selbst, noch seine Zersetzungprodukte die Ursache der optischen Aktivität, wenigstens bei den untersuchten javanischen Erdölen, sein könnten. Die Aktivität der Destillate blieb auch nach Behandlung mit Ozon unverändert, was darauf hinweist, daß optisch aktive Stoffe dieser Erdöle nicht ungesättigter Natur sind. Es ist allerdings zu bemerken, daß K o s s nur das Verhalten der bei gewöhnlicher Destillation entstehenden Zersetzungprodukten des Cholesterins gegenüber Digitonin geprüft hat, was die Möglichkeit nicht ausschließt, daß unter anderen Versuchsbedingungen das Cholesterin auch hydroxylfrei, mit Digitonin nicht reagierende Zersetzungprodukte liefert.

Mit der Frage über die Bedeutung von Katalysatoren bei der Erdölbildung befaßten sich N. H v i d <sup>6</sup>) und L. U b e l o h d e und S. W o r o n i n <sup>7</sup>). Der erstere untersuchte den Einfluß von sogenanntem Franconit („Pfirsichinger Erde“) auf die Zersetzung von Fetten und Fettsäuren und fand, daß dieser Einfluß im Sinne der Erleichterung der Zersetzung sehr bedeutend ist. So z. B. bildeten 10 g Schmalz, mit 50 g Franconit vermischt, bei  $250^\circ$  nach 45 Min. 196 ccm Gas, während mit Schmalz allein die Gasentwicklung sogar bei  $365^\circ$  erst nach 100 Min. begann; im letzteren Falle destillierten unterhalb  $375-380^\circ$  keine Kohlenwasserstoffe über, während in Gegenwart von Franconit bei  $350^\circ$  79% Destillat, hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen bestehend, erhalten wurden.

U b e l o h d e und W o r o n i n befaßten sich mit Zersetzung von Mineralöl in Gegenwart von

<sup>3</sup>) Petroleum 6, 1069.

<sup>4</sup>) Ibid. 7, 62.

<sup>5</sup>) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1911, 697; einige polemische Einwände gegen die Arbeit von K o s s hat C. E n g l e r gemacht.

<sup>6</sup>) Ibid. 6, 429.

<sup>7</sup>) Petroleum 7, 9 u. 334; diese Z. 25, 445 (1912).

feinverteiltem Nickel, im Stickstoff- resp. Wasserstoffstrom. Das wichtigste Ergebnis der Untersuchung war die Feststellung, daß der partielle Druck von Wasserstoff einen großen Einfluß auf den Verlauf der Zersetzung ausübt. Es hat sich nämlich im Wasserstoffstrom viel mehr Methan und Äthan, resp. weniger Wasserstoff als im Stickstoffstrom gebildet. Bei verhältnismäßig niederen Temperaturen (von  $280^\circ$  — wo die betreffenden Messungen begonnen wurden — an, bis etwa  $400^\circ$ ) war im ersten Falle sogar eine ziemlich bedeutende Wasserstoffaufnahme zu verzeichnen. Es muß somit auch für den Verlauf der erdölbildenden Prozesse in der Natur nicht gleichgültig sein, ob die sich bildenden Gase frei entweichen können oder nicht, denn in beiden Fällen werden ganz verschiedene Partialdrücke von betreffenden Gasen herrschen.

Sehr interessante Beobachtungen über die Struktur der festen Paraffinkohlenwasserstoffe der Rohöle hat V. H e r r <sup>8</sup>) gemacht. Es herrscht ganz allgemein die Ansicht, daß diese Kohlenwasserstoffe — sogenannte Protoparaffine — amorph sind und erst bei der Destillation in krystallinischen Zustand übergehen. H e r r fand nun beim Filtern eines schweren paraffinhaltigen Rohöles aus Ssurachang durch Fullererde, daß die ersten, ganz entfärbten Fraktionen Niederschläge absetzen, welche unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch sind. Das aus diesen Fraktionen ausgeschiedene Cerosin, F. 82°, erwies sich auch krystallinisch, sobald es mit Amylalkohol verrieben wurde, und dieselbe Erscheinung zeigte sich auch bei der mikroskopischen Untersuchung von amerikanischen Vaselin. Nach H e r r s Ansicht enthält Vaseline die festen Paraffinkohlenwasserstoffe in kolloidalem Zustand, in hochsiedenden, viscosen Ölen gelöst; durch Auflösen der letzteren in Amylalkohol sollen sie in krystallinischen Zustand übergehen. Diese Auffassung ist allerdings nicht richtig, denn, wie der Ref. gefunden hat, zeigen sich sowohl amerikanische, wie russische Naturvaseline auch ohne jeden Zusatz von Amylalkohol deutlich krystallinisch (was besonders schön beim Mikroskopieren im polarisierten Lichte zum Vorschein kommt); und wenn die Naturvaseline ohne Mikroskop uns amorph und nicht, wie die Kunstvaseline, körnig-krystallinisch erscheinen, so liegt es an ganz verschiedener Form und Größe der Krystalle (genauer darüber wird der Ref. bei einer anderen Gelegenheit berichten).

Von den Arbeiten, die sich mit der Untersuchung einzelner Erdöle befassen, seien hier folgende besprochen.

Ein von V. H e r r <sup>9</sup>) untersuchtes Erdöl von der Halbinsel Tamanj zeigte folgende Eigenschaften: spez. Gew. 0,816; Fmp. 13°; Asphaltgehalt (mit Schwefelsäure bestimmt) 5%, Methylalzahl 60%; es ließen sich ca. 15% bis 100° siedenden Benzins (spez. Gew. 0,705), 12% von 100 bis 125° siedenden Benzins (spez. Gew. 0,741) und 53,5% bis 300° siedenden Kerosins (spez. Gew. 0,817) abtreiben. Die Destillate sind sehr reich an aromatischen Kohlenwasserstoffen; die bis  $125^\circ$  siedende Fraktion ergab 21% krystallinische Nitroprodukte. Ähnliche Zusammen-

<sup>8</sup>) Trudi Bakuer Techn. Ges. 1911, Nr. 7.

<sup>9</sup>) Ibid. Nr. 3.

setzung fand Herr auch bei einem leichten (spez. Gew. 0,8444) Erdöl aus Maikop<sup>10</sup>), welches neben einem sehr geringen Asphaltgehalte (5%) eine hohe Methylalzahl aufwies — 52; auch hier ist ein bedeutender Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen konstatiert worden; aus der 130—140° Fraktion konnten z. B. ca. 15% Dinitroxylol ausgeschieden werden, was einem Gehalt von ca. 7% Xylol entspricht. Wie Herr richtig betont, läßt eine hohe Methylalzahl (resp. Formolitzahl) eines Erdöls beim gleichzeitigen geringen Asphaltgehalt auf einen bedeutenden Gehalt des Öles an aromatischen Kohlenwasserstoffen schließen, da eben diese mit Methylal (resp. Formalin) leicht reagieren, von der konz. Schwefelsäure dagegen nur sehr wenig aufgenommen werden. Weniger begründet scheint die andere Behauptung Herrs zu sein, wonach Erdöle mit hohen Methylalzahlen nur schwere und wenig viscose Schmieröle ergeben sollen; es ist ja z. B. bekannt, daß aus den asphaltreichen und hohe Methylalzahlen aufweisenden Erdölen von Bily-Eybat und Grosny ziemlich viel viscose Schmieröle (allerdings von hohen spez. Gewichten) gewonnen werden können; und auch aus dem Maikoper Erdöl hatte Charitschekow<sup>11</sup> größere Mengen Maschinen- und Zylinderöle erhalten.

Ein unbekannter Autor teilt mit<sup>12</sup>), daß in Maikop neuerdings auch sehr schweres Erdöl aufgefunden worden ist, mit spez. Gew. 0,940, Fmp. nach M.-P. 77°, Viscosität  $E_{20}$  = 7,1 und Asphaltgehalt 30%; bei der Destillation dieses Erdöles sind nur 0,9% Schwerbenzin und Gasolin, 4,63% Kerosin und 4,4% Solaröle erhalten worden; der Rückstand (Masut) hatte spez. Gew. 0,950 und Fmp. 136°.

R. Friedmann<sup>13</sup> macht einige Angaben über das Erdöl von Dos-Ssor (Uralgebiet, etwa 80 km vom Kaspiischen Meer); das Öl aus einem Springbrunnen (732 Fuß tief) hatte spez. Gew. 0,866 und ergab bei der Destillation: bis 150° — 1%, von 150 bis 280° — 45,5%, von 280 bis 310° — 23,7%. Näher zur Erdoberfläche kommen auch bedeutend schwerere Öle vor, bis zum spez. Gew. 0,925.

In Fergana (Mittelasien) ist ein Erdöl aufgefunden und von J. Bobrzyński<sup>14</sup> beschrieben worden, welches insofern von Interesse ist, als es sich fast paraffinfrei erwiesen hat und sich somit von den sonstigen paraffinreichen Ölen desselben Gebietes unterscheidet; auch ist die starke optische Aktivität (bis + 2,4° im 200 mm-Rohr) der höheren Fraktionen dieses Erdöles zu verzeichnen.

Ein leichtes Rohöl aus Ägypten (spez. Gew. 0,817) hat A. Guiselin<sup>15</sup> auf verschiedene Weise destilliert und bei der Destillation nach französischer Arbeitsweise mit Kracking folgende Ausbeuten an verschiedenen Produkten erhalten: Leichtbenzin (0,710) — 22,6%; Schwerbenzin (0,770) — 5,50%; leichtes Leuchtöl (0,809) — 12,7%; gewöhnliches Leuchtöl (0,830) — 30,4%; Gasöl — 14,2%; Koks — 4,1%; Verluste — 4,5%.

<sup>10</sup>) Ibid. Nr. 5—6.

<sup>11</sup>) Diese Z. 24, 1249 (1911).

<sup>12</sup>) Neftjanoje Djelo 1911, Nr. 33.

<sup>13</sup>) Ibid. 1911, Nr. 11.

<sup>14</sup>) Petroleum 6, 1485.

<sup>15</sup>) Mat. grasses 1911, Sept.

Ein mexikanisches Erdöl mit einem ungewöhnlich hohen (4,6%) Schwefelgehalt beschreibt D. Lothmann<sup>16</sup>); beim Abtreiben von 90% steigt der Schwefelgehalt im Rückstande bis 5,2%.

Eine umfangreiche und sorgfältige Untersuchung von 182 verschiedenen Erdölen aus San Joaquin Valley (California) haben L. Allen und W. Jacobs<sup>17</sup>) ausgeführt. — Es sind schwere Öle mit spez. Gew. 0,9090—1,0050, Fmp. bis 192°, S-Gehalt bis 1,32%; N bis 1,14%; bei der Destillation ergeben sie nur wenig (durchschnittlich 1,6—14,4%) Leuchtöle ca. 40% Schmieröle und als Rest — bis über 50% — Asphalt.

Zwei Erdöle aus Südbolivien hat M. Rakusin<sup>18</sup>) untersucht; das eine war hellorange und sehr leicht (spez. Gew. 0,7892), das andere dunkelbraun und schwer (0,8916); die Carbonisationskonstante des ersten war K = 75%, die des zweiten ca. 1/2%; die im Vakuum von 7 mm Hg bis 130 resp. 245° abgetriebenen Destillate waren optisch inaktiv und gaben nicht die Reaktion von Tschuggaejew. Derselbe Autor<sup>19</sup>) machte einige Angaben über das optische Verhalten und andere Eigenschaften der japanischen Erdöle.

Es liegen auch mehrere Untersuchungen von Erdgasen vor. Ein außerordentlich reines Methangas — mit über 99% CH<sub>4</sub> — ist in Kissarmas (Siebenbürgen) gefunden und von E. Czakó analysiert worden<sup>20</sup>). Einen hohen Kohlenoxydgehalt (8,8%) fanden Gruszkiewicz und Hausmann<sup>21</sup>) in einem Erdgas aus Grafita (Rumänien); im übrigen enthält dieses Gas 60,3% gesättigte, 6,5% ungesättigte Kohlenwasserstoffe, 8,2% Kohlensäure, 2,0% Sauerstoff und 19,2% Stickstoff. In einem Gas aus Tustanowice (Galizien) fanden dieselben Autoren: 86,5% Methan, 8,7% ungesättigte Kohlenwasserstoffe, 1,0% Sauerstoff und 3,8% Stickstoff.

Eine interessante, sehr gemischte Zusammensetzung zeigte ein Gas aus Stawropol (Nordkaukasus), worin 37,5% CH<sub>4</sub>, 12,25% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 1,2% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 27,25% H, 0,7% CO<sub>2</sub>, 0,8% O und 20,3% N gefunden wurden<sup>22</sup>).

G. Burrell<sup>23</sup>) untersuchte Gase aus den Ölfeldern von Südecalifornien und fand darin 54,2 bis 91,0% CH<sub>4</sub>, 0—35,6% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 1,0—30,4% CO<sub>2</sub>, 0,9—5,2% N und 0—0,2% O; H, CO, Olefine und H<sub>2</sub>S sind in keinem von den 10 untersuchten Gasen gefunden worden.

Schließlich sei die von D. Day zusammengestellte Statistik der Weltproduktion von Erdöl für die Jahre 1909 und 1910 angeführt:

	1909	1910
	t	t
N. A. Ver. St	24 422 783	27 940 806
Rußland	8 796 047	9 378 210
Galizien	2 076 740	1 762 560
Niederl.-Indien	1 472 247	1 495 715

<sup>16</sup>) Chem.-Ztg. 1911, 1120.

<sup>17</sup>) Bul. 19 of Bureau of Mines.

<sup>18</sup>) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1911, 791.

<sup>19</sup>) Petroleum 6, 1048.

<sup>20</sup>) J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1911, Nr. 51.

<sup>21</sup>) Österr. Chem.-Ztg. 1911, 167.

<sup>22</sup>) Neftjanoje Djelo 1911, Nr. 15.

<sup>23</sup>) 19. Bul. of Bureau of Mines.

	1909	1910
	t	t
Rumänien . . . . .	1 297 257	1 352 289
Britisch-Indien . . . . .	890 203	818 400
Mexiko . . . . .	331 832	444 374
Japan . . . . .	251 941	257 421
Peru . . . . .	175 482	177 347
Deutschland . . . . .	143 244	145 168
Canada . . . . .	56 101	42 119
Italien . . . . .	7 088	5 895
Andere Staaten (schätzungsweise). . . . .	4 000	4 000

## II. Chemie der Erdölkohlenwasserstoffe und ihre Derivate.

Eine interessante Arbeit über den chemischen Aufbau der hochsiedenden Mineralöle hat J. Marcusson<sup>24)</sup> ausgeführt. Verschiedene amerikanische und russische Schmieröle wurden einerseits mit Formalin in Gegenwart von Schwefelsäure behandelt, andererseits mit rauchender Salpetersäure 1,52, in Benzinlösung und bei  $-10^{\circ}$  nitriert. In beiden Fällen sind sowohl die Niederschläge, wie auch die in Reaktion nicht eingetretenen Öle isoliert und untersucht worden. Es ergab sich ganz unerwarteterweise, daß die mit Formalin behandelten Öle eine wesentlich höhere Viscosität als die ursprünglichen besitzen<sup>25)</sup> (bei zwei amerikanischen Ölen stieg die Viscosität von  $E_{20} = 11,0$  und 24,4 auf 14,9 resp. 28,4; bei vier russischen von  $E_{20} = 14,6$  42,5, 47,4 und 62,0 auf 21,8, 64,2, 52,9 und 70,8); nach der Behandlung mit Salpetersäure fiel dagegen die Viscosität ebenso stark ab (z. B. bei einem amerikanischen Öl von 24,4 auf 16,4; bei einem russischen von 62,0 auf 48,5). Die spez. Gewichte und Brechungsexponenten nehmen in beiden Fällen ab, mit Formalin aber weniger stark als mit Salpetersäure. Die Jodzahl wird nach der Behandlung mit Formalin bedeutend kleiner, verschwindet aber nicht ganz (war z. B. in zwei amerikanischen Ölen nach Behandlung gleich 2,6 und 3,2, bei zwei russischen 1,4 und 2,5), woraus Marcusson den Schluß zieht, daß die Schmieröle neben ungesättigten cyclischen Verbindungen auch Olefine enthalten, welche ja mit Formalin nicht gefällt werden. Die amerikanischen Schmieröle ergeben größere Ausbeuten sowohl an Formolit (ca. 30%), wie auch an Nitroverbindungen (28,1—45,3%), als die russischen (10,4—24,4% Formolit resp. 23,0—25,5% Nitroverbindungen); andererseits werden fast in allen Fällen aus ein und demselben Öl mehr Nitroverbindungen gebildet als Formolit, resp. wird nach der Nitrierung weniger Öl als nach der Formalinbehandlung wieder gewonnen, was Marcusson dadurch erklärt, daß Olefine wohl mit Salpetersäure, nicht aber mit Formalin reagieren. Was die von Marcusson erhaltenen Nitroprodukte der Schmieröle betrifft, so bilden sie (wie auch die schon früher von Edearu u. a. dargestellten Nitrokörper) gelbe Staubpulver, sind in Benzin und Äther schwer resp. unlöslich, in Alkohol zum großen Teil, in Benzin und

<sup>24)</sup> Chem.-Ztg. 1911, 729 u. 742; diese Z. 25, 2030 (1912).

<sup>25)</sup> Ähnliches fanden auch Schwarz und Schlueter bei der Ausscheidung der schweren Bestandteile aus Mineralölen mittels Aceton, vgl. weiter.

Aceton ganz löslich und enthalten 6,5—7,5% Stickstoff, was bei mittlerem Molekulargewicht der Öle gleich 350 Dinitroverbindungen entspricht. Durch Fällen mit Benzin aus Benzollösung lassen sie sich in zwei Teile trennen, von denen der eine unter, der andere oberhalb  $100^{\circ}$  schmilzt. In alkoholischer Kalilauge lösen sie sich in der Wärme mit braunschwarzer Farbe auf und werden aus der Lösung durch Säuren als braunschwarze, hochschmelzende Körper gefällt.

Eine höchst elegante Methode zur Umwandlung von Naphthenen in entsprechende aromatische Kohlenwasserstoffe beschreibt N. Zelinsky<sup>26)</sup>. Sie besteht im Durchleiten von Naphthendämpfen über Palladiumschwarz bei einer Temperatur von ca.  $300^{\circ}$ . Aus 22,3 g Hexamethylen sind auf diese Weise 16,63 g reines, bei  $0^{\circ}$  krystallisierendes Benzol erhalten worden. Besonders interessant ist der Umstand, daß solche Dehydrogenisation, wenigstens bei Temperaturen nicht über  $300^{\circ}$ , weder mit Hexan, noch mit Pentamethylen oder Methylpentamethylen stattfindet; es scheint also, daß durch die von Zelinsky entdeckte Reaktion eine ziemlich glatte Scheidung von Hexamethylenderivaten einerseits, und Paraffinkohlenwasserstoffen sowie Pentamethylenderivaten andererseits, möglich sein wird. Die Reaktion ist übrigens, wie auch die von Sabatier und Senderens, umkehrbar, und es bewirkt das Palladiumschwarz bei Temperaturen unterhalb  $200^{\circ}$  eine Addition von Wasserstoff zu Benzol.

In Fortsetzung seiner früheren Arbeiten über die Nitrierung von Naphthenen<sup>27)</sup> hat S. Nametkin<sup>28)</sup> auch Pentamethylen, sowie Methylpentamethylen nitriert. Interessant ist die Beobachtung, daß, während beim Methylhexamethylen die Nitrogruppe in die  $\beta$ -Stellung zur Methylgruppe eintritt, aus dem Methylpentamethylen die  $\alpha$ -Nitroverbindung entsteht.

W. Patjew und N. Dowgeljewitsch<sup>29)</sup> untersuchten die Zersetzung von Hexan und besonders von Hexamethylen durch Erhitzen bei ca.  $500^{\circ}$  unter hohem Druck (über 100 Atm.) und in Gegenwart von Aluminiumoxyd als Katalysator. Hexan zerstellt sich unter diesen Bedingungen, wie auch sonst durch Hitzewirkung, viel leichter als Hexamethylen. Aus letzterem wurde neben Gasen (73,5%  $\text{CH}_4$ , 22,4% H und 3,8%  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ), ein von 45° bis über  $310^{\circ}$  siedendes Flüssigkeitsgemisch gebildet, dessen niedere Fraktionen hauptsächlich aus Naphthenen (neben 5—10% Olefinen) bestanden, die höheren auch aromatische und polycyclische Kohlenwasserstoffe enthielten. Die niederen Fraktionen erwiesen sich ziemlich reich an Methylpentamethylen, dessen Entstehung am wahrscheinlichsten durch Isomerisation des Hexamethylen zu erklären ist. Ohne Druck geht die Zersetzung bei viel höheren Temperaturen (über  $700^{\circ}$ ) vor sich, und es findet keine Bildung von Methylpentamethylen statt.

Interessante, wenn auch leider nicht genügend

<sup>26)</sup> Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1911, 1220.

<sup>27)</sup> Diese Z. 22, 1064 (1909); 23, 1302 (1910); 24, 1251 (1911).

<sup>28)</sup> Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1911, 1603.

<sup>29)</sup> Ibid. 1911, 1431.

durchgearbeitete Versuche über die partielle Verbrennung von Mineralölen hat J. Walter<sup>30</sup>) ange stellt. Die über 300° siedenden Kerosinfraktionen wurden mit Luft und Wasserdampf zerstäubt und über glühenden, mit feinverteiltem Kupferoxyd überzogenen Asbest geleitet; bei richtiger Regulierung von Luft und Dampf blieb der Asbest auch ohne äußere Wärmezufuhr glühend. Im Kondenswasser wurden Essigsäure und homologe Säuren, sowie ein Aldehyd nachgewiesen; aus dem ölichen Kondensat ließ sich mit Soda eine bei 0° erstarrende Säure, sowie ein mit Natriumbisulfit krystallisierender, nach Pfefferminz riechender Aldehyd ausscheiden.

K. Charitschkoff<sup>31</sup>) untersuchte die von Zelinsky synthetisch dargestellten Polymethylenäuren bezüglich des Verhaltens ihrer Kupfer- und Kobaltsalze; es erwies sich, daß die Hexamethylenkarbonsäure weder mit Kupfervitriol, noch mit Kobaltnitrat und Wasserstoffsperoxyd die für die Erdölnaphthensäuren charakteristischen Reaktionen gibt, daß dies aber bei der isomeren Methylpentamethylenkarbonsäure wohl der Fall ist. Charitschkoff schließt daraus, daß die Erdölnaphthensäuren nicht zu der Sechs-, sondern zur Fünfringklasse gehören; es gibt allerdings auch Fraktionen von Erdölnaphthensäuren, welche die genannten Reaktionen nicht zeigen.

Derselbe Autor<sup>32</sup>) beschreibt Phenol- und Thymolester der Naphthensäuren, welche durch direkte Einwirkung von Phenol resp. Thymol auf Chloranhydride der Säuren entstehen; der Phenolester der Kerosinnaphthensäuren bildet eine ölige, fast geruchlose Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,9707, 21°, welche stark antiseptisch ist, ohne die ätzende Wirkung des Phenols zu haben. Interessant ist auch die Beobachtung Charitschkooffs, daß das saure Kupfernaphthenat durch metallisches Natrium und Amylalkohol zu Kupferoxydul reduziert wird<sup>33</sup>).

Noch einige andere Autoren befaßten sich mit den Naphthensäuren. J. Lutschinsky<sup>34</sup>) findet, in Gegensatz zu Charitschkoff, daß die reine Eisenoxydulseife der Naphthensäuren in Benzin nahezu unlöslich ist, wohl aber — mit der gelbbraunen Farbe des Eisenchlorids — die Eisenoxydseife. Die Eisenoxydulseife oxydiert sich sehr leicht an der Luft und löst sich dann in Benzin mit schokoladenbrauner Farbe auf.

D. Frangopol<sup>35</sup>) unterwarf der fraktions destillation Methylester der Naphthensäuren aus rumänischen Kerosindestillaten und isolierte Säuren von  $C_6H_{11} \cdot CO_2H$  (Kp. 216—210°; spez. Gew. 0,9513) an bis  $C_{11}H_{21} \cdot CO_2H$  (Kp. 272—275°; spez. Gew. 0,9884).

J. Petrov<sup>36</sup>) schied aus dem Methylestergemisch von Kerosinnaphthensäuren eine bei 177 bis 178° (736 mm Hg) siedende Fraktion aus, welche er für den Ester der 1, 2-Methylpentamethylenkarbonsäure hält. Aus diesem Ester wurde ein

Amid erhalten, welches in ziemlich engen Grenzen (138—140°) schmolz, durch fraktionierte Krystallisation aber in zwei fast gleiche Teile von Schmelzpunkten 117 und 160° geschieden werden konnte; nach Autors Meinung hat man es hier mit einer Cis-Trans-Isomerie zu tun.

Einige interessante Angaben über die bisher noch sehr wenig untersuchten Naphthensäuren der höheren Erdölfractionen macht R. Albrecht<sup>37</sup>). Die Rohsäuren, wie sie aus den Raffinationsablaugen der Schmieröldestillate ausgeschieden werden, enthalten noch sehr viel Mineralöl (in einem Rohprodukt aus texasschem Maschinenöl fand Albrecht nur 15% Naphthensäuren neben 85% Öl); die Säuren wurden daher nach der Methode von Spitz und Hoenig vom Öl befreit und dann untersucht. Die Naphthensäuren aus dem Texassmaschinenöl waren dickflüssig, hatten spez. Gew. 0,984 und 0,999, Säurezahl 49 und 61, woraus sich sehr hohe Molekulargewichte — 1195 resp. 920 — berechnen; bemerkenswert sind auch die von Albrecht gefundenen hohen Jodzahlen dieser Säuren: 16,4 resp. 14,8; bei der Destillation, selbst im 15—18 mm Hg-Vakuum, tritt Zersetzung ein, die sich in der starken Zunahme der Jodzahl und Abnahme der Säurezahl äußert. Es wurden auch Naphthensäuren aus dem russischen Spindelöldestillat ausgeschieden und folgende Eigenschaften gefunden: spez. Gew. 0,962; Jodzahl 3,4, Säurezahl 118, was einem Molekulargewicht 475 entspricht.

J. Marcusson<sup>38</sup>) schreibt über die optisch aktiven Bestandteile der Mineralöle. Da die optische Aktivität der Mineralöle weder nach Nitrierung, noch nach Behandlung mit Formalin oder Ozon wesentlich abnimmt, so sind als ihre Träger entweder Paraffinkohlenwasserstoffe oder Naphthene resp. Polynaphthene aufzufassen. Da Albrecht ein stark aktives Destillat herausfraktioniert hatte, welches unter 10,5 mm Hg ziemlich konstant bei 240° siedet und nur 12,24% Wasserstoff, also bedeutend weniger als es Paraffinen entspricht, enthielt, so hält es Marcusson für wahrscheinlich, daß Polynaphthene die Träger der optischen Aktivität der Erdöle sind.

Der Aufsatz E. Pyhälä<sup>39</sup>) über die Bedeutung der Kolloidchemie für die Naphthalologie eignet sich nicht zur kurzen Wiedergabe und möge im Original nachgelesen werden.

E. Gruschaff<sup>40</sup>) bestimmte die Löslichkeit von Wasser in Petroleum und Paraffinöl, G. Leroy<sup>41</sup>) führte Refraktionsbestimmungen verschiedener Petroleumarten aus.

E. Pyhälä<sup>42</sup>) bringt einen längeren Artikel über die Gesetzmäßigkeit der Viscosität einiger kaukasischer Erdöle und Erdölderivate bei korrespondierenden Temperaturen und in beliebigen Mischungsverhältnissen. Die theoretischen Aus-

<sup>37</sup>) Chem. Revue 1911, 152 u. 189; diese Z. 25, 2085 (1912).

<sup>38</sup>) Chem.-Ztg. 1911, 743.

<sup>39</sup>) Z. f. Kolloide 9, Nr. 5.

<sup>40</sup>) Z. f. Elektrochem. 1911, 348; diese Z. 25, 1451 (1912).

<sup>41</sup>) Ann. Chim. anal. appl. 1911, 12; diese Z. 25, 1452 (1912).

<sup>42</sup>) Petroleum 7, 267.

<sup>30</sup>) Allg. Österr. Chem.-Techn. Ztg. 1911, 129.

<sup>31</sup>) Neftjanje Djelo 1911, Nr. 9.

<sup>32</sup>) Ibid. Nr. 1.

<sup>33</sup>) Ibid. Nr. 18.

<sup>34</sup>) Chem.-Ztg. 1911, 1204.

<sup>35</sup>) Rev. pétr. 1911, 136.

<sup>36</sup>) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1911, 1198.

führungen des Vf. scheinen dem Ref. recht verschwommen und willkürlich zu sein.

### III. Untersuchungsmethoden.

Bei der Anwendung der allgemein üblichen Methode zur Wasserbestimmung in Rohölen durch Verdünnen und Stehenlassen mit Benzin stößt man bekanntlich häufig auf die Schwierigkeit, daß mit Wasser zusammen sogenannte Emulsion ausgeschieden wird, welche sich durch einfaches Anwärmen nicht zerschlagen läßt. Nach den vom Technischen Komitee in Baku durchgeführten Versuchen<sup>43)</sup> kann man solche Emulsionen mittels mäßig starker Salzsäure (1 Vol. HCl 22° Bé. + 1 Vol. Wasser) in Öl und Wasser scheiden; man verfährt also zuerst wie üblich, notiert das Gesamtvolumen des ausgeschiedenen Wassers und der Emulsion, setzt eine bestimmte Menge Säure zu, schüttelt, läßt stehen usw. und liest dann wieder das Volumen des abgeschiedenen Wassers ab; nach Abzug der Menge der zugesetzten Säure erhält man den Wassergehalt, nach Abzug dieses vom zuerst abgelesenen Volumen — den Gehalt des Rohöls an sogenanntem emulsionierten Öl.

Eine glattere Ausscheidung von Wasser aus Rohöl mit einer schärferen Grenzlinie als sonst erreicht man nach E. O'Neill<sup>44)</sup> durch Versetzen des Benzins mit so viel Schwefelkohlenstoff, daß das spez. Gew. des Gemisches noch unterhalb 1 bleibt.

W. Roberts und A. Fraser<sup>45)</sup> beschreiben einen Apparat zur Wasserbestimmung in Rohölen mittels Calciumcarbid.

Für die Bestimmung des spez. Gew. von dickflüssigen Ölen empfehlen J. McSander<sup>46)</sup> und J. Sache<sup>47)</sup> eine Modifikation der bekannten und in der Mineralanalyse viel benutzten Schwebemethode; das Öl wird aus einer nach oben umgekehrten Pipette in eine Mischung von Alkohol und Wasser tropfenweise ausgelassen.

W. Kind und W. Walgis<sup>48)</sup> haben das Verhältnis von 8 russischen Erdölen verschiedener Provenienz gegenüber der Reaktion von Richel-Halphen untersucht und gefunden, daß die Löslichkeitsverhältnisse der 10%igen Fraktionen verschiedener Rohöle in Chloroformalkohol den spez. Gew. derselben Fraktionen bei allen Rohölen vollständig parallel verlaufen, so daß die Reaktion von Richel-Halphen zur Unterscheidung von Erdölen nicht wesentlich mehr, als die Bestimmung von spez. Gew. beitrage.

Eine sehr gut durchdachte und ausgearbeitete Apparatur zur Untersuchungsdestillation von Rohölen wird von J. Allén und W. Jacob<sup>49)</sup> vorgeschlagen. Der Destillationskolben wird mittels eines mit Widerstandsdrähten versehenen Mantels elektrisch geheizt und zwar nicht nur vom Boden, sondern von seiner ganzen Oberfläche (den Hals mit einbezogen) aus. Dadurch wird die Dephlegmation und somit — bei den höhersiedenden Frak-

<sup>43)</sup> Neftjanoje Djelo 1911, Nr. 14.

<sup>44)</sup> Petroleum 6, 777.

<sup>45)</sup> Mat. grasses 1911, 2125; diese Z. 24, 1452 (1911).

<sup>46)</sup> Chem. Soc. Proc. 27, 250.

<sup>47)</sup> Farben-Ztg. 1911, 458.

<sup>48)</sup> Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1911, 691.

<sup>49)</sup> L. c.

tionen — Zersetzung vermieden. Der Kühler ist vertikal gestellt, was ein schnelleres Abfließen und schärfere Trennung von Fraktionen ermöglicht.

Eine eingehende, im kurzen Auszuge schwer wiederzugebende Untersuchung über die verschiedenen Typen des Abelschen Flammpunktprüfers haben J. Hacker und W. Higgins<sup>50)</sup> veröffentlicht.

Eine vergleichende Untersuchung verschiedener Viscosimeter (Engler, Redwood, Saybold) hat das Komitee der American Society for Testing Materials ausgeführt<sup>51)</sup>.

Neue Umrechnungskoeffizienten für das Engler'sche Viscosimeter, nämlich für 25 ccm Füllung und 10 ccm Ausließenlassen, gibt Offermann<sup>52)</sup> an; für Spindel- und Maschinenöle bei 50° beträgt dieser Koeffizient 13,07, bei 20° —13,03, für Zylinderöle bei 50° 12,9.

Ein mechanisches Viscosimeter ließ sich K. Kottmann<sup>53)</sup> patentieren.

Eine beachtenswerte Prüfmaschine für Maschinen- und Zylinderöle, welche auch zur Untersuchung von Schmierfähigkeit der Zylinderöle beim Arbeiten mit überhitztem Wasserdampf geeignet sein soll, haben die „Ölwerke Stern-Sonneborn“<sup>54)</sup> konstruiert. Ein eingehendes Studium dieser Maschine seitens des Materialprüfungsamtes steht vor.

Die Arragon'sche Reaktion<sup>55)</sup> zur Unterscheidung des amerikanischen Kerosins von dem galizischen und russischen wird nach H. Kreis<sup>56)</sup> durch Gegenwart von nichtflüchtigen Verbindungen, welche z. B. aus dem Faß stammen können, gestört, es empfiehlt sich daher, das zu prüfende Produkt frisch zu destillieren und die bis 300° übergehenden Fraktionen der Arragon'schen Probe zu unterwerfen.

Kantorowicz und Keiserman<sup>57)</sup> schlagen einen kleinen Apparat vor zur Bestimmung von Verdunstung der Lackbenzine bei konstanter Temperatur und in einem Luftstrom von bestimmter Geschwindigkeit; dieselben Autoren beschreiben auch ein Verfahren zur Bestimmung des Lösungsvmögens der Benzine für verschiedene Harze.

Das Aufdecken von Fluoreszenz in mit Mineralölen versetzten Ölen animalischen oder vegetabilischen Ursprungs soll nach Outerbridge<sup>58)</sup> durch Benutzung des Lichtes eines geschlossenen elektrischen Bogens bedeutend erleichtert werden. P. Walker und E. Boughton<sup>59)</sup> haben dagegen bei der Prüfung dieses Vorschlagens gefunden, daß einerseits manche notorisch reinen Pflanzenöle im Lichte einer elektrischen Bogenlampe fluorescieren, andererseits aber umgekehrt eine Beimischung von Mineralölen auch auf diese Weise unaufgedeckt bleiben kann.

<sup>50)</sup> Petroleum 7, 350.

<sup>51)</sup> Ibid. 6, 2029; diese Z. 24, 1453 (1911).

<sup>52)</sup> Chem. Revue 1911, 272.

<sup>53)</sup> D. R. P. 233 530; diese Z. 24, 898 (1911).

<sup>54)</sup> D. R. P. 232 232 u. 232 233; diese Z. 24, 755 (1911).

<sup>55)</sup> Diese Z. 23, 1305 (1910).

<sup>56)</sup> Chem.-Ztg. 1911, 1079.

<sup>57)</sup> Ibid. 1911, 1374; diese Z. 25, 505 (1912).

<sup>58)</sup> Petroleum 7, 296.

<sup>59)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1911, 716.

Nach Versuchen von H. Loebeil<sup>60)</sup> soll die Säurebestimmung in Mineralölen genauere und schärfere Resultate ergeben, falls man das Öl — statt in Ätheralkohol — in Benzolalkohol löst und — statt mit Ätzkali — mit Ätzbarly titriert. Derselbe Autor schlägt einen Apparat zur Titrierung des Säuregehaltes von Ölen unter vollständigem Ausschluß von Kohlensäure vor<sup>61)</sup>.

Über die wichtige „Formolitreaktion“ von Nastjukow<sup>62)</sup> liegen neue Versuche von E. Severin<sup>63)</sup>, E. Schmitz<sup>64)</sup> und J. Marcusson<sup>65)</sup> vor. Die ursprüngliche Arbeitsweise von Nastjukow ergibt oft schlechte Übereinstimmung bei Wiederholung der Versuche, z. T. wegen der Polymerisation von Formaldehyd durch Schwefelsäure, z. T. wegen der Einwirkung der letzteren allein auf schwere Kohlenwasserstoffe usw. Severin und Schmitz empfehlen daher, das Öl zuerst mit Formaldehyd zu versetzen und dann zu dem Gemisch langsam Schwefelsäure zutropfen zu lassen. Die von Schmitz angegebene Arbeitsweise ist folgende: Man versetzt 50 ccm Öl mit 25 ccm Formalin und läßt, unter Kühlung bei  $-5^{\circ}$  und unter ständigem Mischen, z. B. mit dem Wittschen Rührer, 50 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 während ca. 2 $\frac{1}{2}$  Stunden zutropfen; man läßt 3 Stunden in Eis stehen, neutralisiert und verfährt weiter wie üblich. Man erhält auf diese Weise selbst aus schweren Ölen nur hellgelb (und nicht braun) gefärbte Formolitniederschläge und erzielt bei Wiederholung sehr gut übereinstimmende Zahlen (z. B. aus einem Öl: 19,12%, 19,16% und 19,13% Formolit). — Marcusson löst das Öl (27 g) in Benzin (5 ccm), gibt (ohne zu schütteln) 30 ccm Schwefelsäure und dann unter Kühlung und Schütteln 15 ccm Formalin zu.

Bei der Bestimmung von ätheralkoholunlöslichen Asphaltstoffen in Mineralölen ist bekanntlich das Ausköchen des Niederschlags mit Alkohol zwecks Ausscheidung von Paraffin eine lästige und zeitraubende Operation. Diese Arbeit kann bedeutend erleichtert werden, wenn man nach dem Vorschlage von D. Holdé und G. Meyerheim<sup>66)</sup> die Ausköehung, statt mit 96%igem, mit absolutem Alkohol vornimmt, dabei das Pech auf Knochenkohle verteilt (indem man es in Äther löst und von Kohle aufsaugen läßt) und die Operation in einem Heißextraktor durchführt. Ähnlicherweise verfährt auch H. Loebeil<sup>67)</sup>, indem er den Asphaltniederschlag in einem Gooch-schen Tiegel absaugt, ölfrei auswäscht, in Benzol auflöst, in Watte aufsaugt und mit absolutem Alkohol heiß extrahiert. In fünf vergleichenden Versuchen erhielt Loebeil auf diese Weise etwas weniger Asphalt, als nach der älteren Methode, der Asphalt war aber härter.

<sup>60)</sup> Chem.-Ztg. 1911, 276; diese Z. **24**, 1004 (1911).

<sup>61)</sup> Seifensiederzg. 1911, 531; diese Z. **24**, 1543 (1911).

<sup>62)</sup> Vgl. diese Z. **22**, 1065 (1909) u. **23**, 1305 (1910).

<sup>63)</sup> Monit. pétr. roumain 1911, 797.

<sup>64)</sup> Ibid. 1911, 935.

<sup>65)</sup> Chem.-Ztg. 1911, 729.

<sup>66)</sup> Ibid. 1911, 369; diese Z. **24**, 1196 (1911).

<sup>67)</sup> Petroleum **6**, 774; diese Z. **24**, 1196 (1911).

Ein Lösungsmittel, welches sich zum Ausscheiden von harten Asphalt aus Mineralölen besser als Alkoholäther eignen soll, hat F. Schwarz<sup>68)</sup> im Methyläthylketon („Butanon“) gefunden. Da das reine Butanon in der Hitze auch asphalthaltige Öle ohne Rest auflöst, wird es mit Wasser gesättigt, resp. mit so viel Wasser versetzt, daß ein Gemisch vom spez. Gew. 0,812 entsteht. Mit solchem Butanon kocht man das zu untersuchende Öl aus und erhält aus manchen Ölen, die mit Normalbenzin gar keine oder nur Spuren Asphalt hinterlassen, bis 1,2% harten und spröden Asphalt.

N. Cherechefs<sup>69)</sup> und R. Escudie<sup>69)</sup> haben verschiedene Konstanten für eine Anzahl von Schmierölen verschiedener Provenienz bestimmt und tabellarisch zusammengestellt und schlagen vor, auf Grund dieser Daten die Herkunft von zu untersuchenden Schmierölen zu bestimmen.

F. Breth<sup>70)</sup> macht darauf aufmerksam, daß man bei der Untersuchung des Tafelparaffins mehrere Proben von einer Tafel entnehmen muß, und zwar sowohl aus der Mitte, wie auch vom Rande derselben; in den Fällen nämlich, wo das Paraffin sehr inhomogene Zusammensetzung hat, können die Schmelzpunkte im Zentrum und am Rande der Tafel bis um  $0,7^{\circ}$  differieren; es findet beim Erstarren der Tafel eine Art von Saigerung statt wobei die höher schmelzenden Paraffinkohlenwasserstoffe nach der Mitte der Tafel gedrängt werden.

N. Cherechefs<sup>71)</sup> bedient sich bei der Analyse von Paraffin-Ozokeritgemischen der kritischen Lösungstemperatur in Alkohol oder der kritischen Temperatur der Trübung in Benzol. Da aber verschiedene Sorten von Paraffin resp. Ozokerit schon an und für sich verschiedene Löslichkeitsverhältnisse zeigen, erscheint es zweifelhaft, daß man auf diese Weise genaue Zahlen erhalten könne.

Einen interessanten Aufsatz über den Gang der Untersuchung von Erdölaspalten, wie er im Laboratorium der Raffinerie S. Pearson & Sohn in Minatitlan (Mexiko) üblich ist, hat D. Lohmann<sup>72)</sup> publiziert. Wichtig ist der Hinweis, daß die Eigenschaften der Veränderung der Härte mit der Temperatur, der Duktilität und der Löslichkeit in Normalbenzin bis zu einem gewissen Grade Hand in Hand gehen.

Zur Unterscheidung von Erdöl- und Fettpechen bestimmt J. Marcusson<sup>73)</sup> nach einem genau angegebenen Verfahren die Verseifungszahl; bei Erdölpechen übersteigt sie nicht 21, bei Fettpechen liegt sie nicht unterhalb 33.

Derselbe Autor<sup>74)</sup> unterscheidet Naturasphalten von künstlichen Erdölaspalten mittels trockener Destillation und Bestimmung des Säuregrades der ersten Fraktionen; bei den Naturasphalten sind die

<sup>68)</sup> Chem.-Ztg. 1911, 1417.

<sup>69)</sup> Mat. grasses 1911, 2366 u. 2407; diese Z. **25**, 447 (1912).

<sup>70)</sup> Petroleum **7**, 106.

<sup>71)</sup> Mat. grasses 1911, 2235; diese Z. **24**, 2031 (1911).

<sup>72)</sup> Chem.-Ztg. 1911, 357; diese Z. **24**, 1196 (1911).

<sup>73)</sup> Diese Z. **24**, 1097, 1297 (1911).

<sup>74)</sup> Chem. Rev. 1911, 47; diese Z. **24**, 1196 (1911).

letzteren viel saurer als bei den Erdölkunstprodukten.

Um bei der Bestimmung des Schmelzpunktes von Asphalten und Pechen nach Kraemer-Sarnow die vorgeschriebene 5 mm hohe Schicht des zu prüfenden Stoffes sicher zu erzielen, empfiehlt L. Bartat<sup>75)</sup> ein beiderseits abgeschliffenes Röhrchen von 5 mm Höhe, auf eine befeuchtete Glasplatte gestellt, mit geschmolzenem Asphalt zu füllen und dieses dann an eine abgeschliffene Röhre mit einem Gummischlauch anzusetzen.

Ofermann<sup>76)</sup> macht darauf aufmerksam, daß bei der Ausführung der Schmelzpunktsbestimmung nach Kraemer-Sarnow die Geschwindigkeit des Erhitzens von großer Bedeutung ist, und daß sie 3° pro 1 Minute betragen soll.

Eine ganz neue Methode zur Schmelzpunktbestimmung von Hartpechen und Asphalten, die auf der Bestimmung der Temperatur beruht, bei welcher das gepulverte Pech, in verd. Schwefelsäure suspendiert, in größere Partikel zusammenkoaguliert, wird von H. French in Vorschlag gebracht<sup>77)</sup>.

Über Bestimmung des Seifengehaltes in Konsistenzfetten schreibt W. Bockermann<sup>78)</sup> über die Bestimmung freier Säure in Konsistenzfetten bei Gegenwart von Erdalkaliseifen — D. Holdé und J. Marcusson<sup>79)</sup>, über die Bestimmung von Graphit in Ölen und Schmieren — J. Marcusson und S. Meyerheim<sup>80)</sup> und E. Thomassen<sup>81)</sup>.

(Schluß folgt.)

## Deutsches Farbenbuch.

(Eingeg. 20.8. 1912.)

Es ist sehr erfreulich, daß die Farbenbuchfrage einen bedeutenden Schritt vorwärts gekommen ist, nachdem am 29./6. 1912 ein Schiedsgericht unter der Obmannschaft des Vorsitzenden des Hansabundes, Geheimrat Dr. Rießer, zu einer Vereinbarung geführt hat<sup>1)</sup>, die kurz dahin geht, daß

1. die „Kommission für das Deutsche Farbenbuch“ und der „Schutzverein der Lack- und Farbenindustrie“ zusammen auf Grund der schon früher vom „Verband deutscher Farbenfabriken“ herausgegebenen Farbenliste eine neue erweiterte Farbenliste (Farbenbuch) aufstellen;

2. letztere insbesondere die Körperfärberei Chromrot, Bleimennige, Zinnober, Antimonzinnober, Jodzinnober, Kobaltblau, Bremerblau, Pariserblau, Barytweiß (Blanc fixe), Zinkweiß, Antimonweiß, Cadmiumgelb, Cadmiumorange, Grünspan, Chromoxydgrün, Cyankupferbraun als solche kennzeichnen soll, die technisch rein geliefert werden

<sup>75)</sup> Petroleum 7, 158.

<sup>76)</sup> Ibid. 6, 2117; diese Z. 24, 2031 (1911).

<sup>77)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1911, 907.

<sup>78)</sup> Chem.-Ztg. 1911, 1066.

<sup>79)</sup> Diese Z. 24, 1945 (1911).

<sup>80)</sup> Chem.-Ztg. 1911, 461; diese Z. 24, 1196, 1453 (1911).

<sup>81)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1911, Nr. 11.

1) Genaue Aufzeichnungen über die ganze Anlegenheit findet man in Heft 3, 4 und 5 des 29. Jahrganges der Techn. Mitt. f. Malerei, A. W. Keim, Grünwald b. München.

müssen, auch ohne daß sie ausdrücklich als rein bestellt werden. Es ist vorgesehen, daß diese Liste noch ergänzt wird.

3. unter „technisch rein“ wird verstanden, daß keine anderen Stoffe als die zur Herstellung benötigten benutzt worden sind. Verunreinigungen durch fremde Stoffe dürfen nicht be anstanden werden, wenn sie bei reinen Farben a) für Teerfarbstoffe 0,05%, b) für andere Stoffe 1,00%, bei nicht reinen Farben für Teerfarbstoffe 0,05% nicht übersteigen.

4. Erdfarben gelten nur dann als ohne andersstoffliche Zusätze hergestellt, wenn sie als „natürlich“ bezeichnet sind. Ein solcher Zusatz braucht jedoch nicht gemacht zu werden bei den Erdfarben: Champagnerkreide, Venezianische Kreide, Cyprische Umbra, Italienische Terra di Siena, Französische Ocker, Belgische und Böhmisiche Grünerde.

5. wird vereinbart, daß sowohl die „Farbenbuchkommission“ als auch der „Deutsche Schutzverein usw.“ den Beitritt anderer interessierter Körperschaften zu dieser Vereinbarung herbeizuführen sucht.

Das Wesentliche an dieser Vereinbarung ist, daß anerkannt wird, daß es allgemein feststehende, eindeutige Bezeichnungen im Verkehr mit Farben gibt, die als Substanz-, Herkunfts- oder Vulgarbezeichnungen nur ganz bestimmten Materialien zu kommen.

Ob die unter 3. getroffenen Bestimmungen klar genug sind, um alle Umgehungen auszuschalten, dürfte etwas zweifelhaft sein.

Es handelt sich nun zunächst darum, daß die „Vereinigung deutscher Farben- und Malmittelintressenten“, deren Beauftragte die Farbenbuchkommission ist, zu den obigen Vereinbarungen Stellung nimmt. Dies soll unter dem Vorsitz von Kunstmaler M. Dörner am 2./9. d. J. in München geschehen, und dann werden hoffentlich dem Deutschen Farbenbuch die Wege geebnet sein. (Vgl. auch Seite 1836. Red.)

P. Krais. [A. 175.]

## Kesselspeisung durch Injektoren.

(Eingeg. 8.7. 1912.)

Die Speisung der Dampfkessel mit möglichst heißem Wasser ist ein notwendiger Faktor in der rationellen Dampferzeugung geworden. Die Bemühung eines jeden Industriellen, möglichst viel heißes Wasser aus dem Betrieb zurückzugewinnen, hat aber gezeigt, daß es hiermit nicht allein getan ist, denn es haben die meisten Speisevorrichtungen sich für heißes Wasser als nicht geeignet erwiesen. Es sind Heißspeisepumpen und sogenannte Heißspeiseautomaten (für Kondenswasser) konstruiert worden, und letztere haben viel Anklang gefunden, weil sie am wenigsten vom heißen Wasser angegriffen werden, was bei Kolbenpumpen dagegen durch starken Verschleiß sich bemerkbar macht. Von allen Kesselspeisevorrichtungen ist aber der altbewährte Injektor doch stets die sympathischste geblieben, wenngleich bisher mit ihm