

wegen hergestellt werden muß, ihr zur Last wird, wie es eine Zeitlang z. B. mit dem Orthokresol der Fall war und mit den Xylenolen noch heute ist. Man muß daher bestrebt sein, auch für solche zeitweiligen Abfallprodukte Verwendung zu finden. Früher war die Desinfektion der große Abnehmer für Phenolgemische jeder Art und Zusammensetzung. Aber wir haben gesehen, daß sie auch schon wählerrisch geworden ist und ihr Hauptaugenmerk jetzt auf das Metakresol richtet, so daß sie allmählich als Käufer der Reste abspringen wird. Man mußte einen neuen Käufer suchen, dem die Konstitution wirklich gleichgültig ist. Vielleicht ist er gefunden worden in der Sprengstoffindustrie, indem sich herausgestellt hat, daß die sulfosäuren Salze jeden Phenols, Kresols oder Xylenols, mit Natron-salpeter in geeigneter Weise gemischt, Explosivstoffe liefern, die dem alten Schwarzpulver nicht nachstehen, aber erheblich billiger sind. Auf diese Frage will ich aber heute, da ich erst vor kurzem darüber berichtet habe (diese Z. 25. 1194), nicht weiter eingehen.

[A. 171.]

## Chemie und Technologie des Erdöls im Jahre 1911.

Von L. GERWITSCH, St. Petersburg.

(Schluß von S. 1904.)

### IV. Fabrikation.

**Destillation.** Neue Mitteilungen über die Kolonnenapparate von K. Kubierschky finden wir in seinen letzten Patenten, sowie in den Aufsätzen von C. Borrman <sup>82)</sup>. Für bloße Entbenzinierung von Rohöl wird eine einfache Tellerkolonne in Vorschlag gebracht, in welche das Erdöl von oben, der Wasserdampf im Gegenstrom von unten zugeführt wird. Sollen die Benzinfraktionen gleichzeitig rektifiziert werden, so läßt man den Wasserdampf wieder von unten, das Rohöl aber etwa in der Mitte der Kolonne eintreten, deren obere Hälfte nunmehr als Rektifikator funktioniert; über der Kolonne kommt ein Röhrendephlegmator, in welchem das Rohöl vorgewärmt wird; auf diese Weise lassen sich mit Sattdampf Öle bis Siedetemperatur von 200° abtreiten, wobei 5 Teile Dampf pro 1 Teil Öl verbraucht werden. Für Schmierölfractionen wird auf etwa 400° überhitzter Dampf gebraucht, und zwar bis 15 Teile Dampf auf 1 Teil Öl. Da der Verbrauch von so großen Wasserdampfmengen den Prozeß zu teuer gestalten würde, läßt Kubierschky das Dampfölgemisch, welches die Kolonne mit einer Temperatur von ca. 250° verläßt, im Rohgutvorwärmer nicht unter 100° erkalten, und führt den Wasserdampf mittels Gebläse oder Zentrifugalpumpen wieder durch den Überhitzer und in die Kolonne zurück.

S. Sadochlin <sup>83)</sup> bespricht die theoretischen Grundlagen der Rektifikationskolonne von Ponomarjew (D. R. P. 193 216) und berichtet über die Versuche, welche mit dieser Kolonne auf der

Benzinfabrik der Gehr. Nobel in Baku ausgeführt wurden. Die Idee der Ponomarjewschen Konstruktion basiert auf der Annahme, daß beim üblichen Durchtretenlassen der frischen Benzindämpfe durch das Phlegma dieses gerade die leichteren Dampfbestandteile, da es an diesen ärmer als der Dampf ist, in sich auflöst und zurückhält; das direkte Zusammentreffen von Dämpfen und Phlegma müßte somit vermieden werden; die Kolonne besteht daher aus mehreren Etagen von Röhrensystemen, deren einzelne Röhren vom Phlegma umspült und gekühlt werden; das Zurücklaufen des Phlegmas in die Röhren wird durch besondere Traufbleche vermieden. Die praktische Prüfung der Kolonne auf der Nobelschen Fabrik ergab ganz zufriedenstellende Resultate, obwohl die von Sadochlin angeführten Zahlen leider zu lückenhaft und daher nicht lehrwirksam sind. Auch kann die von Sadochlin verfochtene Prämisse über die Schädlichkeit des direkten Zusammentretens von Dämpfen und Phlegma nicht als richtig anerkannt werden.

Der Rektifizierapparat von M. Tichwinsky <sup>84)</sup> stellt eine Monnet'sche Kolonne dar, die in ihren oberen Teile mit einem seitlichen Ableitungsrohre für die Destillatdämpfe versehen ist; nur ein kleiner Teil der zu rektifizierenden Flüssigkeit wird im Anfang des Prozesses in das Destilliergefäß eingefüllt; die übrige Menge läßt man, sobald die Kolonne angewärmt worden ist, von oben zufließen: wenn dieser Zufluß richtig reguliert ist, geht die Fraktionierung sehr glatt vor sich, und es lassen sich leicht Fraktionen innerhalb je 2° entnehmen.

Ein ähnliches Verfahren ließ sich auch E. Guillau-mé <sup>85)</sup> patentieren, der das Rohpetroleum in die Destilliersäule von oben einfließen läßt, die einzelnen Fraktionen auf verschiedenen Höhen der Säule in Dampfform abführt und sie in je eine besondere Rektifiziersäule leitet; in diesen wird der flüchtigste Anteil der betreffenden Fraktion abgetrennt und nach dem Kondensator geleitet, während der Nachlauf in die Destilliersäule auf den unmittelbar unterhalb der Entnahmestelle der betreffenden Fraktion befindlichen Boden zurückfließt.

Unter dem Namen „Birektifikator“ beschreibt A. Golodetz <sup>86)</sup> einen vorerst für den Laboratoriumsbedarf ausgebildeten Apparat, dessen Konstruktion darauf beruht, daß der Dampf, nachdem er den Weg der üblichen Rektifikation durchgemacht hat, nicht wie sonst in den Kühler, sondern, zu einem Kondensat von gewisser Temperatur verdichtet, in einen zweiten Rektifikator geleitet wird; dieser befindet sich aber im Innern des ersten und wird durch dessen Dämpfe erhitzt. Indem das erste Kondensat in diesem inneren Rektifikator von oben nach unten herunterrieselt, wird es wieder zum Sieden gebracht und scheidet die am leichtesten siedenden Anteile in Dampfform ab; der neue Dampf passiert wieder den Weg der Rektifikation nach oben und gelangt in den Kühler, während die schwer flüchtigen Anteile in das Destilliergefäß zurückgebracht werden.

Eine ganz zweckmäßige Befestigungsweise der zur Destillation in hohem Vakuum bestimmten

<sup>82)</sup> Petroleum 6, 2303; Chem.-Ztg. 1911, 345 u. 355; diese Z. 24, 1440 (1911).

<sup>83)</sup> Trudi der Terschen Techn. Ges. 1911. Nr. 1.

<sup>84)</sup> Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1911, 808.

<sup>85)</sup> D. R. P. 240 580; diese Z. 24, 2447 (1911).

<sup>86)</sup> Mitt. des Polyt. Inst. Kiew 1911.

Kessel durch innere, stellenweise unterbrochene Ringversteifungen empfehlen T. Borges, L. Singer und L. Steinschneider<sup>87).</sup>

A. Lemmer<sup>88)</sup> patentiert ein Verfahren zur Erhitzung von nicht entwässertem Teer, Rohpetroleum u. dgl.

Beachtenswert ist der Vorschlag von J. Adams<sup>89)</sup>, den Krakingprozeß so zu führen, daß das Öl möglichst plötzlich auf die erforderliche Zersetzungstemperatur erhitzt und auf diese Weise eine Destillation ohne Zersetzung möglichst vermieden werde. Ob auch die vom Erfinder angegebene Ausführungweise dieses Gedankens — ein elektrisch geglühter Körper, mit dem das Öl in direkte Berührung gebracht werden soll — praktisch ist, mag vorläufig dahingestellt werden. Sehr interessant ist auch der Vorschlag der „Terpol-A.-G.“<sup>90)</sup>, die Destillation von Mineralölen mit deren Raffination in einen Prozeß zu vereinigen; die Destillatdämpfe sollen zu diesem Zwecke über Torf, Infusorienerde u. dgl. geleitet werden; im Falle, daß man dazu Torf benutzt, kann dieser, nachdem er sich mit harzigen u. dgl. Bestandteilen der Destillate gesättigt hat, als gutes Heizmaterial verwertet werden.

Der Gedanke, die Destillation mit einer chemischen Veredelung zu kombinieren, liegt auch einem Patente der „Co. des produits de naphte“<sup>91)</sup> zugrunde, die durch Einleiten von Luft während der Destillation die Fraktionen reiner, ärmer an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und viscoser erhalten will. Die Erfahrungen, die sonst über die Einwirkung von Luft auf Mineralöldestillate gesammelt worden sind, lassen den praktischen Erfolg dieses Verfahrens sehr zweifelhaft erscheinen.

N. Henderson<sup>92)</sup> beschreibt eine von ihm konstruierte Vorrichtung zum Auffangen von Zersetzungsgasen aus den Destillerkesseln, welche auf den Broxborn Works seit dem Jahre 1907 in Arbeit ist.

**Reinigung.** In einem sehr lesenswerten Aufsätze über die Polymerisationstheorie und den Raffinationsprozeß der Erdöllderivate setzt C. Condrea<sup>93)</sup> seine Beweisführung zugunsten der Polymerisations- und gegen die Adsorptionstheorie des Säurereinigungsprozesses fort. Es seien hier die wichtigsten Ergebnisse seiner ziemlich umfangreichen Arbeit wiedergegeben. Die Polymerisation der ungesättigten Bestandteile der Erdöldestillate beginnt unabhängig von der Auflösung derselben in Schwefelsäure; bei der Behandlung eines mit seinem halben Volumen Benzin verd. Bustenaridestillates 0,920 mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration hörte die auflösende Wirkung der Säure beim Gehalt von 71%  $H_2SO_4$  auf, d. h. es war bei dieser Stärke keine Abnahme im Volumen der Destillatlösung zu bemerken; über der Säureschicht aber befand sich eine tief gefärbte, viskose Masse, deren Menge bei 71%iger  $H_2SO_4$  2,5% und auch

<sup>87)</sup> D. R. P. 237 538; diese Z. 24, 779 (1911).

<sup>88)</sup> D. R. P.-Anm. 31 243; diese Z. 24, 1004 (1911).

<sup>89)</sup> N. A. V. S.-P. 976 975.

<sup>90)</sup> Journ. Pétr. 1911, 36.

<sup>91)</sup> Franz. Pat. 421 550.

<sup>92)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 1911, 268; diese Z. 24, 1451 (1911).

<sup>93)</sup> Rev. pétr. 1911, 61.

noch bei 65%iger Säure 1,75% betrug<sup>94)</sup>. Daß aber diese Schicht nicht einfach aus ursprünglich vorhandenen, chemisch unveränderten und nur koagulierten Asphaltstoffen besteht, folgt daraus, daß sie sich durch vorsichtiges Erwärmen im Destillate wieder auflöst, dabei aber ein viel dunkleres Öl und mit einem bedeutend größeren Schwefel- und Asphaltgehalt als das ursprüngliche Destillat erhalten wird. Noch überzeugender spricht für die wesentlich chemische Natur des Säureraffinationsprozesses die Untersuchung des sog. Säureteers (Abfallsäure). Es kamen drei Bustenaridestillate zur Untersuchung:

1. Kerosindestillat spez. Gew. 0,8225; Fmp. 35,5.

2. Mittelöldestillat, spez. Gew. 0,8655; Fmp. 78°.

3. Maschinenöldestillat spez. Gew. 0,9152; Fmp. 175°.

Destillat 1 war mit 0,5%, 2 mit 0,6%, 3 mit 6% 97%iger  $H_2SO_4$  behandelt. Die Säureteere zeigten spez. Gew. 1,6520, resp. 1,5505 und 1,3007 und hatten folgende Zusammensetzung:

1. 58,80%  $H_2SO_4$  3,59%  $RSO_3H$  12,35% Goudron

2. 43,60%  $H_2SO_4$  8,30%  $RSO_3H$  17,80% Goudron

3. 27,80%  $H_2SO_4$  12,60%  $RSO_3H$  26,50% Goudron

Der Schwefelgehalt der mit Wasser abgeschiedenen und bis zum Verschwinden der sauren resp. der  $BaSO_4$ -Reaktion ausgewaschenen Goudrone betrug 6,75%; 8,95% und 9,00%; nimmt man aber selbst an, daß der gesamte in Rohdestillaten ursprünglich enthaltene Schwefel von den Goudronen aufgenommen wurde, so kommt man zu Werten, welche 5 (für 1.) bis 150 (für 3.) mal kleiner sind; es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß diese Goudrone Produkte einer chemischen Wechselwirkung zwischen ungesättigten u. dgl. Bestandteilen der Destillate und der Schwefelsäure sind; die von Condrea für diesen Prozeß gewählte Bezeichnung „Polymerisation“ ist allerdings unzutreffend.

Die Arbeit Condreas enthält noch sehr viele andere interessante (zum Teil übrigens den älteren Angaben Zaloziecki's u. a. analoge) Daten über den Einfluß der Temperatur, der Art der Mischung und Stärke der Säure auf den Raffinationseffekt, über die Entwicklung von schwefriger Säure usw.

Verschiedene Angaben über die Abfallsäuren der galizischen Benzin- und Kerosindestillate machen auch S. Pilat und W. Starkel<sup>95)</sup>. In den Benzinabfallsäuren wurden 81,2—82,7% Gesamtäure, als  $H_2SO_4$  berechnet, davon 74,7—75,9% Schwefelsäure (mit Barium fällbar) gefunden, in den Kerosinabfallsäuren 61,4—67,8% Gesamtäure und 25,1—62,8% Schwefelsäure. Die Sulfosäuren dieser Säureteere stammen nicht von aromatischen Kohlenwasserstoffen, da weder ihre Natriumsalze noch die Amide zum Krystallisieren gebracht werden können; übrigens ist es, wie die Vff. richtig be-

<sup>94)</sup> Eine ähnliche Erscheinung — Ausscheidung einer in Schwefelsäure unlöslichen harzigen Schicht — kann man auch beim Behandeln von Masut (aus Balachanyerdöl) mit großem Überschuß stark konzentrierter Schwefelsäure (95%  $H_2SO_4$ ) beobachten. Ref.

<sup>95)</sup> Petroleum 6, 2177.

merken, gar nicht zu erwarten, daß aromatische Kohlenwasserstoffe sich unter den Bedingungen der gewöhnlichen Raffination sulfonieren ließen (allerdings wäre hier noch die Möglichkeit der Sulfonierung der höhermolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffe zu prüfen; Ref.). Die Abfallsäure hat sich weder nach 30stündigem Mischen mit Luft, noch nach einem Monat Stehen wesentlich verändert, während die Säureteere von den Schmierölfaktionen sich bekanntlich schnell zersetzen. Der aus den Kerosinabfallsäuren mit Wasser sich ausscheidende Goudron (10—30% von der Abfallsäure) wird bekanntlich bei längerem Stehen fest, bleibt aber flüssig, falls er von Schwefelsäure vollständig ausgewaschen wird; ein solcher ausgewaschener und nicht fest werdender Goudron hatte spez. Gew. 0,948, Fmp. 55° (Brenken),  $E_{50}$  — 1,3; bei der Destillation gingen 23,66% von 85°—200° über (mit spez. Gew. 0,830), 26,50% von 200—250° (spez. Gew. 0,906) und 14,03% von 250—280° (spez. Gew. 0,260) bei weiterer Erhitzung trat Zersetzung unter reichlicher Bildung von  $H_2S$  ein.

Mitteilungen über verschiedene Verfahren zur Regeneration von Schwefelsäure aus Säureteere, speziell über dasjenige von Steaua Romana, macht P. W. Ispeck<sup>96</sup>. Nach dem letzteren Verfahren soll es gelingen, 90% der  $H_2SO_4$  zu regenerieren; die Abzugdämpfe enthalten nur Spuren  $SO_2$ .

F. Schulz<sup>97</sup> untersuchte den Einfluß des in Schwefelsäure gelösten Sels auf die Farbe der mit solcher Säure behandelten Leuchttöle und fand diesen Einfluß, sobald der Selengehalt 0,1%  $SeO_2$  übersteigt, sehr schädlich. Ein durch selenhaltige Säure verfärbtes Kerosin läßt sich mit reiner Säure sehr schwer wieder entfärbten. Da im mit selenhaltiger Säure behandelten Kerosin Selen nicht nachweisbar ist, glaubt Schulz, daß es sich hier um eine Oxydation handelt; ähnliche Vergilbung von Leuchttöpfen tritt auch ein, wenn man Schwefelsäure in Gegenwart von Mangansperoxyd einwirken läßt; ein Zusatz von Bichromat bewirkt dagegen umgekehrt eine bessere Farbe.

Die bekannte Tatsache, daß man bei der Reinigung von Leuchttöldestillaten mit sog. regenerierter Schwefelsäure wohl eine gute Farbe erzielen kann, aber dann beim Neutralisieren entweder mehr Natronlauge braucht oder eine schlechtere Natronprobe, als nach reiner Säure, erhält, findet in den Versuchen von J. Hausmann<sup>98</sup> eine teilweise Erklärung. Hausmann löste in reiner Schwefelsäure einerseits etwas Asphalt, welcher sich beim Verdünnen der regenerierten Säure mit Wasser ausscheidet, andererseits die in regenerierter Säure enthaltenen Sulfosäuren und behandelte ein Campinakerosindestillat mit dieser und jener Säure; während nun das mit erster Säure gereinigte Destillat bei der Neutralisation schon mit minimalem Überschuß Natronlauge (auf den Säuregrad des behandelten Destillates gerechnet) einen guten Natronrest ergab, ließ sich solcher bei dem mit sulfosäurehaltiger Säure gereinigten Destillat erst mit einem Überschuß von 60%  $NaOH$  erreichen; es sind somit eben nur diese Sulfosäuren, deren Gehalt in der regene-

rierten Schwefelsäure schädlich wirkt. Allerdings ist es durchaus nicht klar, wieso das Destillat diese Säuren der regenerierten Schwefelsäure entzieht, wo sie doch bei der ersten Reinigung aus dem Destillat in das Säureteer aufgenommen wurden. Man müßte daraus schließen, daß die ursprünglichen Sulfosäuren des Säureteers während des Regenerationsprozesses der Säure solche Veränderungen erleiden, daß ihre Löslichkeit im Kerosin größer wird. Darauf weist mit gewisser Wahrscheinlichkeit auch der Umstand hin, daß Hausmann für das mittlere Molekulargewicht der in regenerierter Säure enthaltenen Sulfosäuren, selbst in der Annahme, daß sie zweibasisch sind, die merkwürdig kleine Zahl — 158 — gefunden hat.

Derselbe Autor<sup>99</sup> untersuchte auch die Frage, ob die Abfallaugen der Natronreinigung, die noch freies Alkali enthalten, zum Vorlaugen vom frischen Leuchttöpfen ohne Nachteil für die Natronprobe benutzt werden könnten. Es erwies sich (wie es übrigens in der Praxis schon vielfach bekannt), daß dieses wirklich der Fall ist, und daß dabei die Lauge sogar einen gewissen Überschuß (bis 4%) freier Naphthensäure in sich aufnehmen kann.

Ein neues Reinigungsverfahren — Behandeln der Destillate mit Luft, Sauerstoff oder Ozon in Gegenwart von Kohle wird von Richter & Richter<sup>100</sup> in Vorschlag gebracht.

Nach den Versuchen von F. Schawarz und H. Schlueter<sup>101</sup> soll sich das bereits früher zu ähnlichen Zwecken vorgeschlagene Aceton zur Reinigung von Mineralschmierölen, speziell von Automobilzylinderölen besonders gut eignen. Es lassen sich nämlich mittels Aceton Asphaltstoffe und andere schwere Bestandteile ausziehen, das ungelöst gebliebene Mineralöl gewinnt aber eine bedeutend höhere Viscosität, sowie höheren Flammpunkt; so wurde aus einem Zylinderöl von folgenden Eigenschaften: spez. Gew. 0,9159;  $E_{20}$  37,7;  $E_{50}$  5,9; Fmp. 208°, nach dreimaliger Behandlung mit Aceton (1 : 1 Vol.), 66% eines Öles erhalten mit spez. Gew. 0,8959;  $E_{20}$  43,6<sup>102</sup>;  $E_{50}$  6,9; Fmp. 215°: während das ursprüngliche Öl nach 50-stündigem Erhitzen bei 150° beim Behandeln mit Leichtbenzin 0,31% Unlösliches hinterließ, betrug das Unlösliche im gereinigten Öl nur 0,04%; das ursprüngliche Öl bildete bei der Arbeit im Automobil schmutziggraue, lezenden Dampf; beim Gebrauch des mit Aceton gereinigten Öles war der Dampf grauweiß und am Auspuff kein übler Geruch zu bemerken.

Eine mechanische Vorrichtung zum Mischen bei der Reinigung von Mineralölen u. dgl., bestehend aus einer Rührschnecke und radialen, siebartig durchlochten Zwischenwänden im Agitator, patentierte die „Deutsche Dachpappen- und Teerproduktionsfabrik Röpert & Mathis“<sup>103</sup>.

<sup>96</sup>) Ibid. 7, 13; diese Z. 25, 446 (1912).

<sup>97</sup>) D. R. P. 240 760; diese Z. 24, 2448 (1911).

<sup>98</sup>) Chem.-Ztg. 1911, 413; diese Z. 24, 1454 (1911).

<sup>99</sup>) Selb merkwürdig ist es, daß auch die aus dem Acetonauszug gewonnenen Ölbestandteile bei 20° (nicht aber bei 50°) bedeutend höhere Viscositäten (48,4, 43,6 und 40,1) als das ursprüngliche Öl aufwiesen; wenn hier kein Fehler vorliegt, so verdiente diese Tatsache, näher untersucht zu werden. Ref.

<sup>100</sup>) D. R. P. 236 718; diese Z. 24, 1535 (1911).

<sup>101</sup>) Petroleum 6, 1045; diese Z. 24, 1614 (1911).

<sup>102</sup>) Chem.-Ztg. 1911, 1129.

<sup>103</sup>) Petroleum 6, 2301; diese Z. 25, 446 (1912).

**Schmieröle.** Mehrere neue Untersuchungen liegen vor über die Veränderungen, welche die Schmieröle während der Arbeit erleiden, und über die sog. Rückstände.

C. Waters<sup>104</sup>) unterwarf ein Maschinenöl vom Fmp. 190° (M.-P.) in dünner Schicht der Luftwirkung während 5 Stunden bei 250°, und zwar einerseits allein, andererseits im Gemisch mit verschiedenen pflanzlichen und animalischen Ölen und Fetten. Es wurde jedesmal die Menge von benzunlöslichem Asphalt bestimmt, die sich nach solcher Behandlung gebildet hatte. Merkwürdigerweise erwies sich, daß die Asphaltisierung in Gegenwart von nichttrocknenden Ölen zum Teil ganz bedeutend herunterging; während sie im reinen Maschinenöl durchschnittlich 2,26% (1,86—3,25) erreichte, betrug sie beim Zusatz von 10% Rüböl durchschnittlich 1,38% (0,69—1,86) und beim Zusatz von 10% Schmalzöl (Lardoil) sogar nur 0,49% (0,34—0,70). Sehr fördernd auf die Asphaltbildung wirken dagegen Zusätze von trocknenden Ölen oder Asphalt, sowie Gegenwart von Eisenoxyd.

Bei der Untersuchung von Rückständen aus Kraftmaschinen fand H. Loebe<sup>105</sup>) darin stets freie und gebundene Kieseläsäure, obwohl die benutzten Öle sich im Benzin ganz klar auflösten und nur Spuren Asche enthielten; die Rückstandsbildung in Kraftmaschinen wäre somit in erster Linie durch mechanische Verunreinigungen bewirkt, indem die mit der Luft hineingelangenden Staubteilchen das Öl aufsaugen und schwammige Klumpen bilden, in welchen die Oxydation und Asphaltisierung leichter vorstatten geht.

J. Southcombe<sup>106</sup>) weist darauf hin, daß die Rückstandsbildung in Gasmotoren durch Schwefelgehalt der Gase stark befördert wird; ein Schmieröl, welches nach zweistündigem Erhitzen bei 200° in reiner Luft ganz flüssig blieb, wurde nach derselben Behandlung in schwefelsäurehaltiger Luft sehr dick und harzig.

A. Lidow<sup>107</sup>) untersuchte zwei abgearbeitete Schmieröle vom Dieselmotor und fand folgende Veränderungen der Eigenschaften gegenüber dem ursprünglichen Öl:

	frisches Öl	abgearbeitete Öl I	II
Säuregrad (mg auf 100 g)	2,6	13,7	12,2
Spez. Gew. . . . .	0,910	0,915	0,912
Asphalt nach Holden (mg auf 100 g) . . . .	0	16,0	21,9
Flammpunkt . . . . .	216	236	238°
$E_{50}$ . . . . .	7,4	—	6,1

Zwei Aufsätze über Maschinenöle<sup>108</sup>) und Motorenzylinderöle<sup>109</sup>) hat C. Otto publiziert, einige Angaben über Schmieröle für Eismaschinen macht K. Bayer<sup>110</sup>).

**Paraffin.** Sehr beachtenswerte Versuche

<sup>104)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1911, 233; diese Z. 25, 447 (1912).

<sup>105)</sup> Chem.-Ztg. 1911, 496; diese Z. 24, 1245 (1911).

<sup>106)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 1911, 261.

<sup>107)</sup> Neftjanoje Djelo 1911, Nr. 22.

<sup>108)</sup> Seifensiederztg. 1911, Nr. 20—21.

<sup>109)</sup> Ibid. Nr. 23—25.

<sup>110)</sup> Petroleum 7, 19.

über die Paraffinöldestillation hat G. Savva<sup>111</sup>) ausgeführt. Es ist bekannt, daß man bei der Destillation der paraffinhaltigen Rohöle ohne Wasserdampf eine bessere Krystallisation von Paraffin, als unter Anwendung von Dampf erreicht, dafür aber hat man im ersten Falle eine stärkere Zersetzung, es bildet sich viel Koks, und die Kessel werden stark angegriffen; je mehr Wasserdampf man durchleitet, um so mehr tritt die Zersetzung zurück, aber um so schlechter geht dann die Krystallisation vor sich. Wie nun Savva gefunden hat, kann man die Vorteile der dampffreien Destillation auch bei Anwendung von Wasserdampf und somit unter Vermeiden von Zersetzung erreichen, falls man hoch überhitzten Wasserdampf benutzt. Die Versuche sind mit den Poliorirückständen spez. Gew. 0,889—0,890 angestellt worden; beim Destillieren mit bis 180° überhitztem Wasserdampf und Abtreiben von 85% Paraffinöl war die Filtration von Paraffin sehr schwierig, der erhaltene Gatsch enthielt 57% Paraffin vom F. 45—47°, das Preßöl hatte Stockpunkt + 13°. Wurde dagegen der Wasserdampf auf 400—450° überhitzt und 87 bis 88% Paraffinöl abgetrieben, so ging die Filtration ganz leicht vor sich, der weiße Gatsch enthielt 85—89% eines bei 51,5—53,5° schmelzenden Paraffins und der Stockpunkt des Preßöls war nur + 6°. Nach Autors Auffassung (die übrigens der wohl allgemein angenommenen Unterscheidung zwischen Proto- und Pyroparaffinen entspricht) besteht die Wirkung der starken Dampfüberhitzung darin, daß die Umwandlung der amorphen Paraffine in krystallinische durch hohe Temperaturen befördert wird, während der Dampf eine zu weitgehende Zersetzung des Destillates verhüttet (der Vf. wird bei anderer Gelegenheit einige Beobachtungen mitteilen, welche gegen solche Umwandlung des Paraffins selbst zu sprechen scheinen). Die amorphen Paraffine haben bei gleichen Schnellpunkten höhere spez. Gewichte und Viscositäten, als die krystallinischen; so z. B. fand Savva bei einem amorphen Erdölparaffin vom F. 53,7° das spez. Gew. 0,8394 und Viscosität  $E_{50}$  1,96, während ein krystallinisches, bei 53,5° schmelzendes Paraffin aus demselben Rohöl ein spez. Gew. 0,8126 und  $E_{50} = 1,40$  hatte. Dementsprechend besitzen Paraffinöle, welche mit stark überhitztem Wasserdampf gewonnen wurden, kleinere spez. Gewichte und Viscositäten, als die mit mäßig überhitztem Dampf abgetriebenen. [24]

F. Harbord<sup>112</sup>) schlägt eine ganz neue Methode zur Ausscheidung von Rohparaffin aus Erdölen u. dgl. vor, welche eine gewisse Ähnlichkeit mit dem bekannten Elmoreschen Verfahren zur Anreicherung von Erzen hat und darauf beruht, daß fein verteilte Luft, ev. unter Kühlung, in das Rohöl eingeblasen wird; die Luftbläschen sollen sich an die Paraffinteilchen haften und sie veranlassen, sich an der Oberfläche zu sammeln.

J. Tanne und G. Oberländer<sup>113</sup>) scheiden Paraffin resp. Ozokerit aus Erdölen, Erdölrückständen u. dgl. aus, indem sie das Öl unter Erwärmung

<sup>111)</sup> Rev. pétr. 1911, 56.

<sup>112)</sup> D. R. P.-Anm. 53 376; diese Z. 24, 2448 (1911).

<sup>113)</sup> D. R. P. 236 050 u. 236 051; diese Z. 24, 1452 u. 2182 (1911).

men in Tetrachlorkohlenstoff auflösen und das Paraffin auskristallisieren lassen.

In Bezugnahme auf ein Patent von Winterstein und Nutsch (D. R. P. 226 137) weist J. Fleischer<sup>114)</sup> darauf hin, daß er bereits vor ein paar Jahren dasselbe Verfahren gefunden und zum Patente angemeldet hat. Nach diesem Verfahren wird geschmolzene Paraffinmasse unter starker Bewegung in Wasser, dessen Temperatur 5—8° unterhalb ihres Stockpunktes liegt, gegossen und eine Zeitlang fortgesetzt gerührt; nach einiger Ruhezeit tritt eine Scheidung in drei Schichten ein: unten Wasser, dann Öl, oben — festes Paraffin in lockerer Form, welche sich zum Naßschwitzen sehr gut eignen soll.

Die neuen Paraffinschwitzapparate von N. Henderson werden vom Erfinder selbst beschrieben<sup>115)</sup>. Sie bestehen aus einem System vertikal gestellter Röhren von 9 Fuß Höhe und 17 Zoll Durchmesser, innerhalb welcher sich gleich hohe hohle Zylinder von 7 Zoll Durchmesser befinden. Der ringförmige Zwischenraum zwischen beiden Zylindern bildet die Schwitzkammer; der innere Zylinder ist von außen mit einem Drahtnetz umwickelt, und zwar dient diese Netzsicht zur Drainage des Schwitzöles. Die neuen Apparate, die seit mehreren Jahren auf der Paraffinfabrik der Broxburn Oil Co. eingeführt sind, bieten gegenüber den alten Schwitzkästen die Vorteile einer schnelleren und besseren Arbeit, Raumersparnis usw.

Ein neuer Naßschwitzapparat, in welchem die Paraffinmasse in vertikale schmale, vom warmen Wasser umgebene Einsatzbehälter mit gelöcherten Wänden gefüllt wird, ist M. Singer, L. Singer, P. Porges und R. Neumann<sup>116)</sup> patentiert worden. P. Porges und R. Neumann<sup>117)</sup> schlagen eine neue Kühlvorrichtung für Paraffinöl vor.

Verschiedenes. Manche Rohöle enthalten Wasser in so fein verteilt, emulgiertem Zustande, daß es sich selbst nach langem Anwärmen nicht absetzt und deshalb große Schwierigkeiten in der Fabrikation verursacht. A. Beazley<sup>118)</sup> schlägt nun vor, die Entwässerung solcher Rohöle mittels eines hochgespannten (10 000—15 000 Volt) Wechselstromes zu bewerkstelligen; die Wirkung des Stromes beruht darauf, daß die kleinen Wassertropfchen sich längs der Linien des elektrischen Kraftfeldes kettenförmig anreihen und zu größeren Tropfen zusammenfließen, welche sich dann beim Anwärmen schneller zu Boden setzen; das Rohöl selbst erleidet dabei keine Veränderung. In der Anlage der Lucile Oil Co. soll es auf diese Weise gelingen sein, den Wassergehalt von 14 auf 2% und noch weniger herunterzubringen.

A. Hempchine<sup>119)</sup> benutzt das von ihm früher erfundene Verfahren der Überführung von vegetabilischen und animalischen Ölen in festen Zustand zur Darstellung von hochviscosen komponierten Schmierölen. Zuerst wird das anima-

lische oder vegetabilische Öl allein im Wasserstoffstrom mit dunklen elektrischen Entladungen behandelt, dann, sobald eine Viscosität von  $E_{50} = 70$  erreicht ist, mit 10% Mineralöl versetzt, weiter bis zur Viscosität  $E_{50} = 90$  elektrisiert, wiederum 10% Mineralöl zugesetzt usw., bis zur gewünschten Viscosität (ca.  $E_{50} = 170$ ).

A. Berninger<sup>120)</sup> hat einerseits den Ohmischen Widerstand (resp. Isolationsfähigkeit), andererseits den Durchschlagswiderstand mehrerer Transformatorenöle untersucht und gefunden, daß beide Größen voneinander unabhängig sind und gegen Temperaturänderungen sich diametral verschieden verhalten. Während nämlich der Ohmischen Widerstand, wie bei allen nichtmetallischen Leitern und Isolatoren mit Temperaturerhöhung abnimmt, wächst die Durchschlagsfestigkeit mit der Temperatur ganz bedeutend: zwei Öle, deren Durchschlagsspannung bei 15° 34,5 resp. 43 Kilowatt betrug, ließen sich bei 100° erst durch Spannungen von 77,5 resp. 83,0 Kilowatt durchschlagen. Die Ohmischen Widerstände der untersuchten Transformatorenöle variierten zwischen 1,5 und 2,3.10<sup>6</sup> Megohm/ccm bei 20°. Die Temperaturkurve des Ohmischen Widerstandes ist eine Hyperbelkurve mit dem Scheitel bei ca. 40°.

Einige Mitteilungen über Transformatorenöle macht auch F. Breth<sup>121)</sup>. Von drei Ölen mit Viscositäten  $E_{20} = 3,8$  bei 21 erwies sich das dünnflüssigste gegen Funkendurchschlag am besten widerstandsfähig. Da beim Gebrauch in Transformatoren eine Asphaltisierung des Öles stattfindet, und zwar bei schweren eher als bei leichten, eignen sich zur Fabrikation von Transformatorenölen am besten Öle mit Viscosität  $E_{20} = 3$  bis 5 und Flammpunkt 150—160°.

Verschiedene praktische Winke zur Fabrikation von weißen Vaselinölen finden sich im Artikel von F. Krajensky<sup>122)</sup>. K. D.<sup>123)</sup> schreibt über die Herstellung von konsistenten Fetten. S. Ljubowski<sup>124)</sup> über Vaseline und ihre Produkte.

H. Loebell<sup>125)</sup> bringt einen Artikel über die flüssigen Brennstoffe und ihre Verwendbarkeit in Großkraftmaschinen, A. Churc<sup>126)</sup> über Heizöl und dessen Verbrennung.

Interessante Angaben über den Kunstasphalt aus mexikanischem Erdöl finden sich in einem Artikel von D. Lohmann<sup>127)</sup>. Sein spez. Gew. variiert zwischen 1,07—1,12; bei gewöhnlicher Temperatur läßt er sich kneten; in Normalbenzin ist er zu 74%, in Tetrachlorkohlenstoff zu 98,8%, in Schwefelkohlenstoff zu 99,2% löslich; er enthält 76,5% flüchtige Kohlenwasserstoffe, 0,2% Asche, 5,5% Schwefel. Nach seinem Verhalten gegenüber der Prüfungsmethode von Marcussen steht dieser Asphalt dicht an der Grenze zwischen Kunst-

<sup>120)</sup> Mitt. Wiener Gewerbemus 1911, 21 u. 211; diese Z. 24, 1543 (1911).

<sup>121)</sup> Petroleum 7, 290.

<sup>122)</sup> Seifensiederztg. 1911, 539.

<sup>123)</sup> Ibid. 1911, 929.

<sup>124)</sup> Ibid. 1911, Nr. 27—34.

<sup>125)</sup> Petroleum 7, 946.

<sup>126)</sup> Ibid. 1911, 293.

<sup>127)</sup> Chem. Revue 1911, 107; diese Z. 24, 1454 (1911).

<sup>114)</sup> Chem. Revue 1911, 141.

<sup>115)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 1911, 269.

<sup>116)</sup> D. R. P. 235 777; diese Z. 24, 1452 (1911).

<sup>117)</sup> D. R. P. 239 774; diese Z. 24, 2282 (1911).

<sup>118)</sup> Petroleum 6, 2076; 7, 296.

<sup>119)</sup> D. R. P. 234 543 u. 236 294; diese Z. 24,

1195 u. 1453 (1911).

und Naturasphalten: die Säurezahl des Destillates ist 0,9; der ölige Extrakt ist nicht vaselineartig, sondern hat die Konsistenz von Zylinderöl.

[A. 83.]

## Deutsches Farbenbuch.

Bericht von Dr. PAUL KRAIS, Tübingen.

(Eingeg. 9. 9. 1912.)

Die Vereinigung Deutscher Farben- und Malmittelinteressenten tagte am 2. 9. 1912 in München, um zu der „Vereinbarung“, die das Resultat der Berliner Schiedsgerichtsverhandlung bildet, Stellung zu nehmen. Es hatten sich etwa 20 Herren eingefunden, die unter dem Vorsitz von Kunstmaler Dörner, München, nach Abstimmung der auf die Tagesordnung gesetzten Referate (1. Malermeister Stolz: „Überblick über die Tätigkeit der Farbenbuchkommission und Bericht über die Vereinbarungen des Berliner Schiedsgerichts; 2. Kunstmaler Dörner: „Farben und Malmittel für Kunstmalerei“) in eine lebhafte Diskussion eintraten, aus der einige wichtige Punkte hervorgehoben seien.

Stolz betont, daß das Resultat der Schiedsverhandlung zu einem Kompromiß führe. Ein solcher sei notwendigerweise das Resultat aller derartigen Verfahren, man müsse sich also damit abfinden, so gut es gehe.

Morgenstern führt aus, daß die Seite der Produzenten relativ viel mehr aufgegeben und zugestanden habe, als die der Konsumenten.

Krais schlägt vor, über die einzelnen Paragraphen der Vereinbarung abzustimmen, ehe man Stellung zum Ganzen nehme. Dies geschieht. Die Paragraphen 1, 2, 4 und 5 werden einstimmig angenommen unter dem mehrfach geäußerten Wunsch, daß die unter 2 und 4 genannte Anzahl von Farben noch bedeutend vermehrt wird. Dem steht nach Morgenstern durchaus nichts entgegen.

Über § 3 herrscht allgemeine Unklarheit, er wurde deshalb unter dem Vorbehalt weiterer Klärung durch Sachverständige zurückgestellt.

Dörner führte aus, daß für den Kunstmaler heute die Frage der Bindemittel noch wichtiger und viel dornenvoller sei, als die der Farben. Kalt geprästes Leinöl z. B. und garantiert französisches Terpentinöl seien überhaupt nicht mehr zu bekommen. Morgenstern erklärt, daß dies in den modernen Verhältnissen der Fabrikation begründet sei. Dörner meint, daß in dieser Erklärung wenig Trost für den Kunstmaler liege. Der bei vielen noch herrschende Glaube, daß das Ausland bessere Farben produziere als Deutschland, sei heute nicht mehr begründet. Allerdings haben deutsche Fabrikanten unechte, nicht erprobte Farben ins Ausland geliefert und dadurch dem Ansehen der deutschen Farbenfabrikation bedenklich geschadet, aber man könne heute von guten deutschen Firmen genau ebenso gute Farben bekommen, wie vom Ausland.

Ein Antrag Krais, daß das Deutsche Farbenbuch als ein Band des im Auftrag des Deutschen Werkbunds von ihm herausgegebenen Sammelwerkes: „Gewerbliche Materialkunde“ erscheinen möchte, wird zu wohlwollender Erwagung protokolliert.

Zu § 3 liegt eine Erklärung der Firma Schmincke & Co., Düsseldorf, vor, in der, ohne gegen die Vereinbarung im Ganzen protestieren zu wollen, gegen den ganz unklaren § 3 energisch Verwahrung eingelegt wird.

Es ist zu hoffen, daß dieser Paragraph entweder ganz wegfällt (was m. E. das beste wäre), oder daß er in technisch und logisch verständlicher Weise abgefaßt wird. Seine Einleitung gibt einen so dehbaren Begriff dessen, was „technisch rein“ sein soll, daß dadurch alle die Türen und Türchen wieder geöffnet werden, die die Farbenbuchkommission vermauern und verschließen wollte. Die Dezimalen, mit denen der zweite Satz rechnet, sind für den Chemiker geradezu komisch. Man denke sich einen konkreten Fall: der eine Sachverständige findet 0,049%, der andere 0,051% „Teerfarbstoff“. Wer hat nun recht? Das sind Haarspaltereien, auf die es nie ankommen kann, also weg mit § 3!

Übrigens könnte man sehr wohl eine sachgemäße Definition des Ausdrucks „technisch rein“ formulieren. Z. B.: „Technisch rein sind alle Produkte, aus denen alle verbilligenden oder qualitätsvermindernden Beimengungen, soweit es technisch möglich ist, entfernt sind, und denen keine zur Verbilligung oder Qualitätsverminderung führenden Zusätze beigemengt sind.“ Eine Grenze könnte es also nur bei dem ersten, dem subtraktiven Teil dieser Definition geben, beim zweiten, dem additiven, nicht. Denn ob einer eine Semmel stiebt oder eine Uhr, in beiden Fällen ist er ein Dieb. Wer im kleinlichen Konkurrenzkampf seine Ware mehr und mehr fälscht, verdünnt, verschneidet, ist ein Dieb, und diese Dieberei zu unterbinden, ist der Zweck der Übung. Ist doch Deutschland jetzt stark, reich und zivilisiert genug, um endlich auch auf diesem Gebiet die klägliche Unterbietungspolitik aufzugeben und zur Qualitätsüberbietung übergehen zu können. In diesem Sinn wirkt ja eine größere Anzahl von Körperschaften (Werkbund, Dürerbund u. a. m.). Praktisch, zielbewußt und mit großen Mitteln wird diese Richtung von der großen deutschen Teerfarbenfabrikation schon seit einer Anzahl von Jahren eingehalten. An ihr kann sich die deutsche Malerfarbenfabrikation ein Beispiel nehmen. [A. 190.]

## Neuer Bunsenbrenner mit besonders gestaltetem Fuß.

Von Dr. FRANZ MICHEL, Luxemburg.

(Eingeg. 19.8. 1912.)

Der in umstehender Zeichnung Fig. 1 abgebildete Brenner gestattet vermöge des eigenartig gestalteten Fußes, daß man mehrere Brenner dicht nebeneinander mit sehr kleinen Zwischenräumen aufstellen kann, wodurch sich einreihige Brenner von beliebiger Flammenzahl zusammensetzen lassen. Zum Erhitzen von Glas- und Porzellanröhren u. dgl. kann man dann noch geeignete Breitbrennervorrichtungen aufsetzen.

Für sonstige Laboratoriumszwecke läßt sich der Brenner wie jeder andere verwenden, da infolge der besonderen Bauart des Fußes ein Umkippen ausgeschlossen ist, jedenfalls nicht eher vorkommt als bei Brennern mit rundem Fuß.