

Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 377—392

Aufsatzteil

27. Juni 1913

Chemie und Technologie des Erdöls im Jahre 1912.

Von L. GURWITSCH, St. Petersburg.

(Eingeg. 5./5. 1913.)

I. Erdöl.

Mit einigen wichtigen Abhandlungen zur Theorie der Erdölbildung hat uns auch im vergangenen Jahre C. Engler beschenkt. Eine davon — über „Katalyse und Erdölbildung“ — ist in dieser Zeitschrift erschienen¹⁾ und braucht hier daher nicht referiert zu werden. In zwei anderen Aufsätzen über „die Bildung der Hauptbestandteile des Erdöls“²⁾ und über „Bitumen“³⁾ bespricht Engler die Bedeutung der Polymerisation und Depolymerisation für die Erdölbildung und gibt eine Klassifikation der Bitumina, worin die fertigen Erdöle unter dem Namen „Ecgonobitumen“ (von *εκγονος* = Sprößling) ihren Platz finden⁴⁾. Dem Vorgang der Polymerisation ist auch der Vortrag Englers auf dem VIII. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie⁵⁾ gewidmet (vgl. weiter unten). Schließlich ist noch die gemeinsam mit J. Bobczyński verfaßte Arbeit „zur Frage der Entstehung des Erdöls“⁶⁾ zu nennen, worin die optische Aktivität einiger bis dahin für optisch inaktiv gehaltenen Rohöle und die Übereinstimmung der optisch aktiven Bestandteile der Erdöle mit optisch aktiven Abbauprodukten des Cholesterins nachgewiesen wird.

Im Zusammenhange mit der Frage der Erdölbildung steht auch die in Gemeinschaft mit A. Koß und S. Liebmann ausgeführte Arbeit von W. Steinkopf⁷⁾ über die Anwesenheit von Cholesterin in Javaölen. Die sehr scharfe Digitoninreaktion ergab die Abwesenheit von unzersetztem Cholesterin in den bis 300° (im Vakuum) siedenden Fraktionen dieser Rohöle, was aber nicht als Beweis gegen die Cholesterinhypothese gelten kann, da die hydroxylfreien Zersetzungsprodukte des Cholesterins mit Digitonin ebenfalls keine Fällung zeigen.

Auf eine neue mögliche Bildungsweise von Erdölen in früheren geologischen Epochen machen D. Berthelot und H. Gaudichon⁸⁾ aufmerksam. Sie fanden nämlich, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter der Einwirkung von ultravioletten Strahlen verschiedene Polymerisationen erleiden; so z. B. geht Äthylen in eine über 100° siedende Flüssigkeit, Acetylen in wenigen Sekunden in einen gelben festen Körper über usw. Methan für sich allein erleidet keine Veränderungen; in Gegenwart von Sauerstoff bildet es dagegen bei Belichtung mit ultravioletten Strahlen, neben Kohlensäure und Wasser, höhere Grenzkohlenwasserstoffe. Die Verfasser halten es nun für möglich, daß in früheren Perioden der Erdgeschichte, als die Atmosphäre infolge der intensiven vulkanischen Tätigkeit an Methan u. dgl. organischen Gasen reich war, ähnliche Prozesse zur Bildung von Erdöl führen konnten.

Wie auch in früheren Jahren, liegt eine Reihe von Untersuchungen über Rohöle einzelner Fundorte vor.

Eine eingehende Beschreibung der Naphthalagerstätte der Umgebung von Solotwina (Ost-Galizien) gibt E. Siegfried⁹⁾. Unter anderen ist hier, beim Dorf Jablonka, ein

sehr interessantes, von den übrigen Ölvorkommen dieses Gebietes vollkommen verschiedenes Rohöl erbohrt worden. Das Öl hat ein sehr hohes spez. Gewicht und die Konsistenz eines Schmieröles; bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke entweicht viel Schwefelwasserstoff; die Destillation beginnt bei 102°; das Destillat von 102—255° bildet eine bräunlichgelbe, durchsichtige Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,867 und riecht stark nach Mercaptanen; diese, in einer Ausbeute von 22,3% erhaltene Fraktion erwies sich als außerordentlich reich an Schwefel; die Elementaranalyse ergab nämlich:

C = 78,00%
H = 10,50%
S = 10,15%
N = 1,22%

Das Öl ist somit mit dem aus den Seefelder Fischschiefern erhaltenen Ichthiol ganz identisch. War dagegen die Destillation des Rohöls von Jablonka bei vermindertem Druck (7 mm Hg) ausgeführt, so wurde, mit einer Ausbeute von 35%, ein Destillat von ganz anderen Eigenschaften erhalten, nämlich vom spez. Gew. 0,901 und folgender elementarer Zusammensetzung:

C = 87,2%
H = 9,8%
S = 2,5%
N = Spuren.

Interessant ist auch die Bestimmung des Paraffingehalts in Rohölen aus verschiedenen Horizonten des in demselben Gebiete liegenden Fundortes Bitkow. Diese Bestimmung ergab nämlich:

Horizont	Paraffingehalt
0	0,24%
I a	0,36%
I b	0,56%
II	1,00%

Es ist hier somit eine regelmäßige Zunahme des Paraffingehaltes mit der Tiefe der Erdölschicht zu konstatieren, was wohl mit der nachgewiesenen Adsorbierbarkeit des Paraffins durch feinporöse Erden im Zusammenhange steht.

Eine kein weiteres Interesse bietende Analyse eines Rohöls aus Schodnica (Galizien) teilt A. Wielezyski¹⁰⁾ mit.

Ein Rohöl aus Szacsal (Ungarn) ist von E. Laszlo¹¹⁾ untersucht worden. Das Öl hatte das spez. Gew. 0,8332 und ergab bei der Destillation 18,5% Rohbenzin (bis 140° siedend) und ca. 39% Leuchtöl; der Rückstand (40,5%) zeigte ein spez. Gew. 0,919, Viscosität $E_{50} = 8,58$, Flammp. in offener Schale 170°, Siedepunkt + 35° und 53% Teergehalt (mit 30 Vol.-% H_2SO_4 bestimmt). Ein Rohöl aus demselben Bohrloch ist von M. Rakusinski¹²⁾ auch optisch untersucht worden; die Carbonisationskonstante erwies sich kleiner als $\frac{1}{4}\%$.

Laut einer Mitteilung der Österr. Chem. und Techn. Zeitung¹³⁾ ist nun auch in England Erdöl aufgefunden worden, nämlich in Kelham bei Newark, in einem porösen Sandstein; das Öl ist dunkel rotbraun, vom spez. Gew. 0,915, hat einen Schmelzpunkt von ca. 63°, enthält kein Benzin, wenig Leuchtöl und 7—8% Paraffin.

Eine Reihe Analysen der Erdöle aus dem neuen aussichtsreichen Gebiete von Emba (nördlich vom Kaspischen Meere, am Ural-Flusse) bringt S. W.¹⁴⁾ Leider sind die Analysen mit kleinen Mengen Material ausgeführt worden und daher sehr unvollständig. Die spez. Gewichte der unter-

¹⁾ C. Engler u. E. Severin, Angew. Chem. **25**, 153.

²⁾ Petroleum **7**, 399.

³⁾ Chem.-Ztg. 1912, Nr. 8 u. 10.

⁴⁾ Über die Klassifikation und Nomenklatur der Bitumina siehe auch Holde, Petroleum **7**, 713 und Angew. Chem. **25**, 1743.

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1912, 1188.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 1912, 837; Angew. Chem. **26**, 12.

⁷⁾ Chem.-Ztg. 1912, 653; Angew. Chem. **26**, 12.

⁸⁾ Compt. rend. **155**, 521.

⁹⁾ Petroleum **7**, 1320.

¹⁰⁾ Petroleum **7**, 889.

¹¹⁾ Österr. Chem.-techn. Ztg. 1912, 30.

¹²⁾ J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1912, 1076.

¹³⁾ 1912, 129.

¹⁴⁾ Neftjanoje Djelo 1912, Nr. 16.

suchten Öle schwankten zwischen 0,8747 und 0,9096, der Benzingegehalt betrug von 0–1,5% (die zur Untersuchung gelangten Rohöle waren allerdings zum Teil verwittert), der Leuchtölgehalt von 2 bis 31,5%; die Destillation war stets von Schwefelwasserstoffentwicklung und Ablagerung von Schwefelblumen begleitet. Die optische Untersuchung eines Erdöls desselben Gebiets seitens Rakusin¹⁵⁾ ergab eine ziemlich hohe Carbonisationskonstante des Rohöls (zwischen 3 $\frac{3}{4}$ und 4%) und optische Inaktivität aller Destillate (die Destillation ist bis 305° bei 7 mm Hg geführt worden).

Neue Analysendaten über die Rohöle von Utah und Wyoming liegen seitens der Unit. Stat. Geolog. Survey vor¹⁶⁾. Die Öle von Utah sind ziemlich benzinreich (10–12 Vol.-% bis 150°), enthalten 3,25 bis 6,79% Paraffin, 0,18–0,40% S und stehen den schwefelarmen Rohölen von Ohio und Lima nahe. Die Rohöle von Wyoming bilden eine sehr heterogene Gruppe; das spez. Gewicht schwankt von 0,8127–0,9198, Benzingegehalt von 1–16%, Paraffingehalt von 0–6,44% usw.

Rakusin beschreibt¹⁷⁾ zwei Rohöle aus Südbolivien, von denen das eine, mit spez. Gew. 0,7892, polarimetrisch nahezu leer, das andere dagegen, mit spez. Gew. 0,8916, eine Carbonisationskonstante zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{5}{8}$ % besitzt. Die Destillate beider sind optisch inaktiv und – beim ersten Rohöl – geben keine Reaktion mit Trichloressigsäure. Derselbe Autor bringt auch einige Daten über die optischen Eigenschaften eines argentinischen Rohöls¹⁸⁾.

Ein sehr schweres Rohöl ist auf der Insel St. Thomé aufgefunden worden; nach der Untersuchung von Ch. Lepierre¹⁹⁾ hat es ein spez. Gew. 0,945 und gibt bis 250° nur 0,75%, bis 300° 12,75%, von 300–350° 31,75% Destillate. Nach dem Verhalten gegenüber Chloroform-Alkoholgemisch zu urteilen, gehört es zu naphthenhaltigen Rohölen.

In einer eingehenden Untersuchung befassen sich J. Allen und S. Burrell²⁰⁾ mit der Frage der Verflüssigung der Erdgase – einer Frage, welche für die erdölgewinnende Industrie von um so größerer Bedeutung ist, als Erdgase nicht nur allein für sich, sondern in großen Mengen als Begleiter der meisten Erdöle auftreten. Die wichtigsten Resultate der genannten Forscher sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

	Prozentuale Zusammensetzung				
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	N
Naturgas aus Follansbee W. Va.		21,8	77,7		0,5
Unverflüssigter Rest desselben Gases nach Kompression bis 50 Atmosphären		34,9	64,6		0,5
Unverflüssigter Rest nach Kompression bis 250 Atmosph.		79,4	20,0		1,6
1. Fraktion Gas beim Vergasen des bei 400 Atmosph. und 0° verflüssigten Gasolins	4,7	94,9			0,4
2. Fraktion		89,3	9,9		0,8
3. Fraktion		67,0	32,5		0,5
4. Fraktion		59,4	39,8		0,8
5. Fraktion			89,2	9,9	0,9
6. Fraktion			24,0	75,0	1,0

Der Gehalt des untersuchten Naturgases selbst an Methan und Butan war so klein, daß er beim gewöhnlichen Gang der Analyse nicht zum Vorschein kommen konnte.

Die Analyse eines italienischen Naturgases aus der Umgebung von Pisa ergab folgende Zahlen²¹⁾:

CH ₄	80,7%
C ₂ H ₆	6,0%
Schwere Kohlenwasserstoffe	0,9%
CO ₂	3,8%
CO	0,5%
N	6,7%
O	1,3%

¹⁵⁾ J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1912, 1737.

¹⁶⁾ Bulletins 471. A₂ u. A₃, nach Petroleum 7, 1428.

¹⁷⁾ Petroleum 7, 387.

¹⁸⁾ Petroleum 7, 9.

¹⁹⁾ Chem.-Ztg. 1912, 897.

²⁰⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1912, 630; Petroleum Rev. 1912, Nr. 527–529.

²¹⁾ T. Gigli, Chem.-Ztg. 1912, Nr. 55.

N. Ssokolow²²⁾ untersuchte das Bohrwasser aus einem Erdölbohrloch bei Grosny (Kaukasus) und fand darin unter anderem 1,832 g Naphthensäure pro 1 Liter. Im Wasser befindet sich die Säure in Form ihrer Natronseife. Beim Versetzen des Wassers mit Salzsäure schied sich die Naphthensäure in Form von Öltröpfchen aus. Das Silber-salz der Säure wurde analysiert und ergab Zahlen, welche mit der Formel der Undekanaphthensäure stimmen; es ist aber viel wahrscheinlicher, daß hier nicht diese eine, sondern ein Gemisch mehrerer Naphthensäuren von mittlerer Zusammensetzung C₁₁H₂₀O₂ vorliegen.

Derselbe Verfasser beschreibt²³⁾ ein neues festes Bitumen aus dem Ssemirjetschenskegebiet (Russisch-Zentralasien), welches dem Elaterit ähnlich aussieht, aber bedeutend weniger elastisch ist, als dieses. Das Bitumen hat spez. Gew. 0,995, schmilzt unter Zersetzung, hat die Säurezahl 4,9, Verseifungszahl 56,9 (der Gehalt an verseifbaren Stoffen ist 11,1%) und folgende elementare Zusammensetzung:

C	78,64 %
H	10,10 %
N	0,125 %
Asche	3,135 %
O	6,0 %

In konzentrierter Schwefelsäure behalten die Bitumenstücke auch nach 24 Stunden ihre Form und färben die Säure nur leicht gelbbraun; durch Salpetersäure 1,36 wird das Bitumen nach 24 Stunden gebleicht, während die Säure selbst farblos bleibt; rauchende Salpetersäure 1,5 wirkt dagegen schnell zerstörend. Bei längerem Stehen in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther, Benzin oder Alkohol quillt das Bitumen stark auf, ohne sich zu lösen.

Einen anderen, mehr asphaltartigen Charakter hat das Bitumen, welches Istrati und Mihailescu unter dem Namen „Albanit“ beschreiben²⁴⁾. Dies Bitumen, wovon in Albanien ein ganzer Hügel aufgefunden worden ist, stellt einen schwarzen, glänzenden Körper von harzigem Geruch vor. Das spezifische Gewicht beträgt 1,644; es enthält nur Spuren Stickstoff, ist schwefelfrei, schmilzt unter Aufblasen bei 85–100°. Die Destillation bis 305° ergibt aus 100 g 12 l Gas und ca. 30 g gelbes Öl, bei der Redestillation dieses Öles gehen 15% von 100–300° als farbloses, an der Luft durch Oxydation sich rötlich färbendes Öl vom spez. Gew. 0,9128 über; von 300–360° destillieren 60 Vol.-% mit spez. Gew. 1,057. Durch verschiedene Lösungsmittel läßt sich aus dem Bitumen eine feste, dunkelgelbe Substanz isolieren, mit 33,87% C, 9,08% H und somit ca. 58% O (!)

Was die Statistik der Welterdölproduktion betrifft, so besitzen wir folgende Zahlen für das Jahr 1911²⁵⁾:

	1910 t	1911 t
Nordamerika Verein. Staaten	27 940 806	29 393 252
Rußland	9 378 210	9 066 259
Mexiko	444 374	1 873 552
Niederl.-Indien	1 495 715	1 670 668
Rumänien	1 352 209	1 544 072
Galizien	1 762 560	1 458 275
Indien	818 400	897 184
Japan	257 421	226 187
Peru	177 347	186 405
Deutschland	145 168	140 000
Canada	42 119	38 813
Italien	5 895	10 000
Verschiedene Länder	4 000	26 667

II. Chemie des Erdöls.

Bei der Reduktion des Carbazols mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 230–240° erhielten J. Schmidt und A. Sigwart²⁶⁾ u. a. ein im gereinigten Zustande farbloses Öl von der Formel C₁₂H₂₂. Das Öl hat spez. Gew. 0,8784 bei 20°, n_D = 1,4730 bei 25°, siedet unter 738 mm Hg

²²⁾ Mitteilg. d. Russ. Techn. Ges. 1912, 255.

²³⁾ Mitteilg. d. Russ. Techn. Ges. 1912, 40.

²⁴⁾ Rev. petr. 1912, 130.

²⁵⁾ D. Day, The Production of Petroleum in 1911.

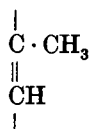
²⁶⁾ Ber. 1912, 1779.

bei 213–214° und stellt, nach verschiedenen Reaktionen zu schließen, ein Dimethyldicyclopentyl ($\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_9$)₂ vor. Sowohl seinem Geruch, wie auch dem gesamten chemischen Charakter nach steht es nahe den von M a b e r y und C o a t e s aus Louisiana-Rohöl isolierten Kohlenwasserstoffen $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ –2.

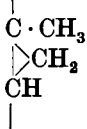
M. F r e u n d untersuchte²⁷⁾ die Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf verschiedene Destillate des Boryslawer Erdöls; interessant ist der Befund, daß die Ausbeute an Nitroprodukten bei einer bestimmten Temperatur (z. B. bei 40°) ein Maximum erreicht.

Nach M c K e e²⁸⁾ lassen sich Paraffinkohlenwasserstoffe (der bei ungefähr 200° siedende Teil des pennsylvanischen Kerosins) schon mit gewöhnlicher konzentrierter H_2SO_4 teilweise in Disulfonsäuren überführen, falls man die Reaktion unter sehr energischem Rühren (900 Umdrehungen in 1 Minute) durchführt. Bei ähnlicher Behandlung mit rauchender Schwefelsäure werden die Kohlenwasserstoffe sämtlich angegriffen unter Bildung eines Gemisches von Sulfosäuren und Oxydationsprodukten. Auch starke Salpetersäure greift bei kräftigem Umrühren Paraffinkohlenwasserstoffe bei Zimmertemperatur an. So interessant diese Beobachtungen auch sind, so kann die Schlußfolgerung des Verfassers, daß das verschiedene Verhalten der Benzol- und der Paraffinkohlenwasserstoffe gegenüber Schwefel- und Salpetersäure großenteils auf der geringen Löslichkeit der letzteren in Säuren und nicht auf einem wesentlich verschiedenen chemischen Charakter beruhe, kaum ohne weiteres akzeptiert werden.

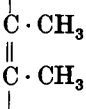
A. N a s t j u k o w setzte seine früheren Untersuchungen über die Bildung von Formoliten fort und beschreibt²⁹⁾ ein neues flüssiges Formolit, welches er durch mäßige Einwirkung von Formalin auf die zwischen 250 und 300° siedende Fraktion des kaukasischen Petroleums erhalten hat. Aus dem Reaktionsrohgemisch ist unter anderem ein schweres Öl vom spez. Gew. 1,011, Formolitzahl 130, Jodzahl 20,46, Molekulargewicht 294, Brechungsindex 1,5769, und zylinderölartiger Zähigkeit erhalten worden. N a s t j u k o w vermutet, daß im Verlaufe dieser Reaktion die Gruppe



mit Formalin zunächst in die Gruppe



und diese dann in die Gruppe



übergeht.

F. S c h u l z³⁰⁾ stellte einige Versuche an über die Oxydation von Mineralölen und Paraffin mit Luftsauerstoff bei erhöhter Temperatur. Bei 290–300° ist die Reaktion ziemlich heftig, bei Paraffin unter Umständen explosionsartig; neben Säuren (welche die Charitschkoffsche Kupferreaktion zeigen) bilden sich viel ölige Aldehyde; auch in der wässrigen Reaktionsschicht, welche scharf nach Formaldehyd und Akrolein riecht, lassen sich Aldehyde nachweisen.

Die sowohl für die Theorie der Erdölbildung, wie auch für die Kenntnis der Veränderungen von Erdölderivaten so wichtigen Polymerisationsvorgänge haben durch die höchst interessanten Untersuchungen von Engler und seinen

Schülern eine neue Beleuchtung erfahren³¹⁾. Die von S t a u d i n g e r und L a u t e n s c h l ä g e r im Karlsruher Laboratorium angestellten Versuche haben nämlich die bereits vor mehreren Jahren von Engler ausgesprochene Vermutung³²⁾, daß die Polymerisation durch gleichzeitige Antoxydation beschleunigt werde, vollauf bestätigt. Beim Erwärmen verschiedener ungesättigter Kohlenwasserstoffe unter genau gleichen Bedingungen, das einmal in Kohlen-säure-, das andere in Sauerstoffatmosphäre, zeigt sich, daß die gebildete Menge der Polymerisationsprodukte im Sauerstoffgas in allen Fällen bedeutend — bis um das Doppelte — größer war, als in Abwesenheit von Sauerstoff; noch auffallender ist die Wirkung des Sauerstoffs beim Arbeiten unter Druck. Die von Kohlenwasserstoffen aufgenommenen Mengen Sauerstoff sind dabei so gering, daß seine Wirkung nicht durch Bildung von oxydierten Polymerisationsprodukten erklärt werden kann; vielmehr muß man annehmen, daß kleine Mengen hochmolekularer Oxydationsprodukte eine Rolle von katalytisch wirkenden Polymerisationskernen spielen. Ähnliche beschleunigende Wirkung von bereits polymerisierten Molekülen auf den weiteren Verlauf der Polymerisation ist auch früher von S t o b e³³⁾ bei der Polymerisation von S t y r o l, sowie von H e m p t i n n e³⁴⁾ bei der Polymerisation von Mineralölen durch dunkle elektrische Entladungen beobachtet worden.

Über seine interessanten Versuche betr. die Polymerisierung und Asphaltbildung in Erdölen hat Z a l o z i e c k i auf dem VIII. Internationalen Kongreß für angew. Chemie berichtet³⁵⁾. Das Ausgangsprodukt war ein asphaltfreies galizisches Rohöl vom spez. Gew. 0,8539, mit 85,29% C, 14,41% H, 0,19% S und 0,11% O. Das Öl wurde mit 5% eines Reagens versetzt und folgenderweise behandelt: a) 4 Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln gehalten; b) 80 Tage bei gewöhnlicher Temperatur dem Sonnenlicht ausgesetzt; c) 156 Stunden im Wasserglas erhitzt; d) 35 Stunden in zugeschmolzenem Rohr bei 140° erhitzt. Folgende Resultate sind erhalten worden:

Reagens	Asphaltbildung in % des Rohöls			
	a	b	c	d
FeCl_3	0,87	2,12	1,13	0,64
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$	0,28	0,322	0,70	—
AlCl_3	1,28	3,46	7,94	6,28
ZnCl_2	0,63	3,06	2,10	2,48
P_2O_5	4,44	3,17	5,37	3,80
Cu_2Cl_2	0,86	1,12	1,24	0,96
$\text{AlCl}_3 + \text{S}$	—	—	—	6,37
$\text{AlCl}_3 + \text{P}$	—	—	—	6,33

Nach 60stündigem Erhitzen mit 5% AlCl_3 bei 150–155° sind sogar 10,28% Asphalt erhalten worden. Davon lösten sich 6,04% in Benzol auf, 0,14% in CS_2 , 4,10% in CHCl_3 .

Wie der Verfasser dieses fand³⁶⁾, lassen sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe und wahrscheinlich auch andere ungesättigte Verbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur unter der Einwirkung von feinporösen Stoffen, wie Floridin, polymerisieren; so z. B. wird Amylen zu Di- und Triamylen usw. umgewandelt.

Durch Polymerisierungsvorgänge läßt sich wohl die von H o l d e und M e y e r h e i m beobachtete Zunahme des benzinunlöslichen Asphalts und Abnahme des in Ätheralkohol unlöslichen Pechs in dunklen Mineralzylinderölen bei längerem Aufbewahren derselben erklären. M e y e r h e i m hat nun die Frage geprüft³⁷⁾, ob diese Umwandlung durch Belichtung mit ultravioletten Strahlen begünstigt werde; das Resultat erwies sich als negativ.

In Gemeinschaft mit St. Philippide hat L. Ubbelohde seine Untersuchungen über die Einwirkung von Katalysatoren auf die Zersetzung von Mineralölen weiter geführt³⁸⁾. Es wurde mit vier Katalysatoren gearbeitet: Kaolin,

³¹⁾ Chem.-Ztg. 1912, 1188.

³²⁾ Engler und Weißberg, Vorgänge der Autoxydation 179.

³³⁾ Liebigs Ann. 371, 277.

³⁴⁾ D. R. P. 234 543 u. 236 294; Angew. Chem. 24, 1195 u. 1453.

³⁵⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1912, 863.

³⁶⁾ Z. f. Kolloide 11, 17.

³⁷⁾ Chem. Rev. 1912, 28.

³⁸⁾ Petroleum 7, 1233.

²⁷⁾ Angew. Chem. 25, 1058.

²⁸⁾ Chem.-Ztg. 1912, 872.

²⁹⁾ Chem.-Ztg. 1912, 1220; Petroleum 8, 354.

³⁰⁾ Chem. Rev. 1912, Nr. 12; 1913, Nr. 1.

Nickel, Fullererde und Ton. Die Wirkung von Ton, der als ein gesintertes Produkt nur eine relativ kleine Oberfläche bietet, ist nur schwach; die drei übrigen Katalysatoren — besonders die Fullererde — üben dagegen einen sehr starken Einfluß aus. Während die Zersetzung unter Gasentwicklung ohne Katalysator erst bei 350° begann, und noch bei 450° nur sehr wenig Gas entwickelt wurde, ließ sich die Gasentwicklung in Gegenwart von Fullererde bereits bei 200° bemerken und erreichte bei 350° einen sehr hohen Betrag. Während ohne Katalysator bei 450° überhaupt kein Wasserstoff abgespalten wurde, trat dieser in Gegenwart von Fullererde oder Kaolin in mehr oder weniger großen Mengen von 300°, in Gegenwart von Nickel bereits bei 200° auf. Auch die Natur der flüssigen Erhitzungsprodukte ließ sich durch Katalysatoren stark beeinflussen, und zwar ergab wiederum die Fullererde die leichtesten Destillate; auch waren diese ganz farblos oder nur schwach gelb gefärbt.

Mehrere neue Arbeiten befassen sich mit Naphthensäuren. E. Pyhälä³⁹⁾ widerlegt durch direkte Versuche die Behauptung Charitschkoffs, daß auch freie Naphthensäuren mit Eisen- oder Kupfersulfat in Gegenwart von Benzin unter Bildung von entsprechenden benzinlöslichen farbigen Metallseifen reagieren; die Färbung der Benzinschicht tritt vielmehr nur in solchen Fällen auf, wo die Naphthensäure noch etwas nach der Ansäuerung unzersetzt gebliebener Natronseife enthält; vollständig seifenfreie Naphthensäure zeigt dagegen die Reaktion nicht.

Charitschkoff stellte⁴⁰⁾ durch Reduktion von Phenylessigsäure mit Natrium in alkoholischer Lösung die Hexahydromethylenessigsäure $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ her; die Säure bildet bei 27° schmelzende Krystalle, ist in Benzin sehr wenig löslich, gibt nicht die bekannte Kupferreaktion und ist somit von den Erdölnaphthensäuren verschieden.

Schirmowsky⁴¹⁾ untersuchte die Einwirkung von Naphthensäuren auf verschiedene Metalle und fand nach 12 Wochen langer Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur folgende Gewichtsabnahmen pro 1 qm: Pb — 145,84 g; Zn — 59,6 g; Cu — 4,24 g; Sn — 3,16 g; Fe — 1,42 g; Al — 0,00 g. Die für den Versuch benutzten Säuren hatten eine Säurezahl von 162 und Jodzahl 12,2, sind somit aus Solaröldestillaten erhalten worden.

D. Gadaskin und E. Stepanowa fanden⁴²⁾, daß bei der Extraktion der Naphthensäuren aus Kerosindestillaten mit überschüssiger Natronlauge die Naphthenseifen beim Überschreiten einer bestimmten Konzentration der Lauge aus der wässrigen in die Kohlenwasserstoffschicht übergehen; diese Grenzkonzentration der Lauge liegt zwischen 21 $\frac{3}{4}$ und 22,5°, und zwar geschieht dieser Übergang nicht für alle Naphthensäuren bei gleicher Konzentration, sondern für die Hauptmenge (etwa 95%) der Säuren innerhalb $\frac{1}{4}$ °, d. h. also zwischen 21 $\frac{3}{4}$ und 22°, für die übrigen dagegen zwischen 22,0 und 22,5°.

C. Istrati und C. Teodorescu⁴³⁾ versuchen, der Frage über die Natur der Naphthensäuren auf folgende Weise näher zu treten. Verschiedene Fraktionen von Moreni-Petroleum wurden während 30 Tage im direkten Sonnenlicht mit reduziertem Kupfer behandelt. Das Kupfer wurde von allen Fraktionen in mehr oder weniger großer Menge aufgelöst; merkwürdigerweise aber war die von der 250—275°-Fraktion aufgelöste Menge Kupfer kleiner als in den benachbarten Fraktionen, obwohl gerade diese Fraktion den höchsten Säuregrad besitzt. Destillate zeigten sich nach der Behandlung mit Kupfer noch sauer, am stärksten die 250—275°-Fraktion. Die Verfasser nehmen nun an, daß nur die echten Naphthensäuren (also Carbonsäuren) das Kupfer aufzulösen vermögen, daß aber derjenige Teil der Säuren oder, richtiger gesagt, der sauer reagierenden Stoffe, welcher das Kupfer nicht aufzulösen vermag, aus Lactonen bestehe; diese Lactone haben sich

möglicherweise aus den ursprünglichen Naphthensäuren durch Deshydratation während der Destillation gebildet.

Einige Angaben über die Naphthensäuren aus den Schmieröldestillaten von Baku macht E. Schmitz⁴⁴⁾. Die sogenannten „Seifenöle“, d. h. Gemische von Öl und Naphthensäuren, wie sie direkt durch Ansäuerung der alkalischen Raffinationsabläugen ausgeschieden werden, enthalten stets große Mengen Mineralöl, z. T. in gelöstem, z. T. in emulgiertem Zustande; so z. B. bestimmte Schmitz die Säurezahl eines solchen Seifenöls aus Maschinenöldestillat zu 18,05, während die aus diesem Gemisch nach Spitz und Hönig ausgeschiedenen Naphthensäuren eine Säurezahl 125 besitzen; das rohe Seifenöl bestand somit nur zu 14,4% aus Naphthensäuren, das übrige aber war Mineralöl. Aber selbst gut abgestandene, durchsichtige und somit vom emulgierten Öl befreite alkalische Ablaugen halten große Mengen Kohlenwasserstoffe in gelöstem Zustande zurück und zwar um so mehr, aus je höherem Destillat sie stammen, wie es die folgende kleine Tabelle von Schmitz zeigt:

Destillat	Säurezahl des Seifenöls	Säurezahl der reinen Naphthensäuren	Gehalt von Kohlenwasserstoffen im Seifenöl
Leichtes Solaröl . .	164,1	180	9,13%
Schweres Solaröl . .	134,7	161	16,6 %
Spindelöl	102,6	145	29,0 %
Maschinenöl	70	133	48,0 %

Die nach Spitz und Hönig ausgeschiedenen Naphthensäuren haben einen stärkeren Geruch, als das ursprüngliche Seifenöl.

III. Untersuchungsmethoden.

Dem leider im vorigen Sommer in New York plötzlich verstorbenen, um die Untersuchungsmethoden von Naphthaprodukten hochverdienten H. F. Wiebe verdanken wir zwei eingehende Arbeiten über die Festlegung der Abmessungen des gläsernen Apparates für kontinuierliche Destillation⁴⁵⁾ und über die Berücksichtigung der Fadenkorrektur bei der Temperaturbestimmung in den Mineralölsiedeapparaten⁴⁶⁾. Was die erste Frage betrifft, so zeigte sich, daß Änderungen des Durchmessers des Englerkolbens um ± 2 mm, der Höhe des Abzweigrohres um ± 5 mm, der Länge des Kühlrohres um ± 10 mm und dessen Durchmessers um ± 1 mm gegen die normalen Abmessungen auf die Destillationsresultate ohne merklichen Einfluß sind, indem die Unterschiede nicht systematisch und innerhalb der Versuchsfehlergrenze von 1% liegen. Die Fadenkorrektur des Thermometers im Englerkolben ist, infolge der schlechten Wärmeleitung, viel größer als im zolltechnischen Kupferkolben und beträgt von 0,8° für 60° bis 18,8° für 320°.

Derselbe Forscher befaßte sich eingehend mit der Bestimmung von Flammpunkten für Leuchtöle und kam zu folgenden Resultaten. Der deutsche Abel-Pensky-Apparat zeigt den Flammpunkt von 3—4° F. höher, als der englische Apparat an, dasselbe haben auch die englischen Forscher J. Harker und W. Higgins gefunden; der deutsche Abel-Pensky-Apparat ist unter dem Namen A bel - P. - Apparat von der Generalversammlung der Internationalen Petroleumkommission in Wien als internationaler Flammpunktprüfer für Leuchtöle akzeptiert worden. Die Ablaufzeit des Uhrwerks des Abel-Pensky-Apparates übt, sobald sie 2—3 Sekunden übersteigt, einen gewissen Einfluß auf den Flammpunkt aus; bei 4 Sekunden Ablaufzeit wurde nämlich dieser Punkt um 0,35°, bei 6 Sekunden um 1,2° höher befunden, als bei der normalen Ablaufzeit von 2 Sekunden. Des weiteren fand Wiebe, daß man sich des Abel-Pensky-Probers mindestens bis zu Temperaturen von 104° bedienen kann (das messingne Heizbad wird dabei durch ein kupfernes von gleichen Abmessungen und Wasser durch Öl ersetzt); der Vergleich mit dem Martens-Pensky'schen Prüfer zeigte, daß man mit beiden Apparaten bis auf ± 1 ° übereinstimmende Zahlen erhält⁴⁸⁾. Andererseits ist vom

³⁹⁾ Chem.-Ztg. 1912, 869; Angew. Chem. 25, 2448.

⁴⁰⁾ Chem.-Ztg. 1912, 1378; Neftjanoje Djelo 1912, Nr. 9.

⁴¹⁾ Neftjanoje Djelo 1912, Nr. 6.

⁴²⁾ J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1912, 1560.

⁴³⁾ Rev. pétr. 1912, 134; Angew. Chem. 25, 1743.

⁴⁴⁾ Mat. grasses 1912, 250 usw.

⁴⁵⁾ Petroleum 7, 703.

⁴⁶⁾ Chem.-Ztg. 1912, 1306; Petroleum 7, 1104.

⁴⁷⁾ Petroleum 7, 406.

⁴⁸⁾ Chem.-Ztg. 1912, 1079.

Kgl. Materialprüfungsamt festgestellt worden⁴⁹⁾, daß der Martens-Pensky'sche Flammpunktsprüfer schon von 50° an benutzt werden kann, so daß ein unmittelbarer Anschluß von diesem an den Abel-Pensky-Apparat und umgekehrt gegeben ist.

W. Meissner hat sehr sorgfältige vergleichende Untersuchungen über die Viscosimeter von Engler, Redwood und Saybolt ausgeführt und folgende Beziehungen gefunden⁵⁰⁾:

$$t_r = 192,2 k \left(1 + \sqrt{1 + \frac{0,01624}{k^2}} \right)$$

$$t_s = 228,7 k \left(1 + \sqrt{1 + \frac{0,01309}{k^2}} \right)$$

$$k = 0,08019 E - 0,07013 \cdot 1/E.$$

t_r bedeutet hier die Ausflußzeit in Sekunden aus dem Redwood'schen, t_s — aus dem sog. Universal-Saybolt'schen Viscosimeter, E — den auf normale Apparabmessungen reduzierten Englergrad. Die hiernach berechneten Werte von t stimmen beim Redwood'schen Apparat bis auf 4%, beim Saybolt'schen bis auf 2% mit den beobachteten überein.

Dr. Holdé berichtete⁵¹⁾ in einem Vortrage, gehalten auf dem New Yorker Internationalen Kongreß, über die Fehlergrenzen bei der Berechnung der spezifischen Zähigkeit von Mineralölen aus den Englergraden mittels der bekannten Ubbelohde'schen Umrechnungsformel. Der Vergleich der berechneten Werte mit direkt bestimmten Zähigkeitsgrößen ergab Abweichungen nicht über $\pm 1\%$.

Einer vergleichenden Untersuchung von 10 verschiedenen Methoden der Wasserbestimmung im Rohöl und Erdölprodukten seitens J. Allen und W. Jacobs⁵²⁾ ist zu entnehmen, daß die Behandlung mit Calciumcarbid und metallischem Natrium, sowie die Destillation mit nicht mischbaren Flüssigkeiten die genauesten Resultate ergeben. Es muß aber bemerkt werden, daß für den Großbetrieb, wo man täglich eine sehr große Anzahl von Proben zu untersuchen hat, gerade diese Methoden sich wegen ihrer Umständlichkeit am wenigsten eignen; die Wasserbestimmungsmethode durch Verdünnen mit Benzin ist, obwohl nicht absolut genau, für die Praxis um so mehr zu empfehlen, als sie neben ihrer Einfachheit auch den großen Vorzug bietet, daß sie gleichzeitig auch die Anwesenheit von Sand und Schmutz anzeigt. Die Schwierigkeit, welcher man bei der Wasserbestimmung nach der Benzinmethode in manchen Rohölen begegnet und die in der Bildung von hartnäckigen Emulsionen besteht, schlägt V. Herr⁵³⁾ vor, durch Zusatz von 50–100% Äthyläther zum Rohöl und nachherige Verdünnung mit Benzin aufzuheben. Die Wirkungsweise des Äthers läßt sich nach Herr so erklären, daß er die Emulsionbildung verursachenden Calciumseifen der Naphthensäuren auflöst, während diese Seifen in Abwesenheit von Äther die Wassertröpfchen mit dünnen Häutchen überziehen und ihr Zusammenfließen verhindern. Aus solchen Emulsionen konnte Herr tatsächlich 0,2 g Calciumnaphthenseifen aus 100 g Öl ausscheiden. Der günstige Einfluß des Ätherzusatzes läßt sich z. B. durch folgenden Versuch Herrs illustrieren: ein Rohöl ergab nach vorschriftsmäßigem Verdünnen mit Benzin (4 Vol. Benzin auf 1 Vol. Öl) nach 7tägigem Sieden und wiederholtem Anwärmen 22% Wasser und 13% Emulsion; in demselben Rohöl mit Ätherzusatz war die Ausscheidung von Wasser bereits nach 12 Stunden vollständig, und es sind 32% Wasser gefunden worden.

Durch Vergleich von 8 verschiedenen Schwefelbestimmungsmethoden gelangen J. Allen und J. Robertson⁵⁴⁾ zum Schluß, daß die Verbrennung in einer calorimetrischen Bombe in reinem Sauerstoff unter 30–40 Atmosphären Druck für die Erdölprodukte die beste ist.

P. Conradson schlägt vor⁵⁵⁾, in gereinigten Erdölprodukten den organisch gebundenen Schwefel einerseits, und den in Form von Sulfosalzen und Sulfaten enthaltenen andererseits getrennt zu bestimmen, und zwar, den ersteren durch Verbrennung in Lampen, den letzteren durch Zerstören des Dochtes; die Zerstörung des Dochtes wird am besten erreicht, indem man ihn in kleinen Stücken mit Salpetersäure 1,42 digeriert, und dann mit Magnesiumnitrat erhitzt; in dem nach Zerstörung der organischen Substanz verbleibenden weißen Rückstände wird Schwefel nach üblichen analytischen Methoden bestimmt. Auf diese Weise hat Conradson in amerikanischen Leuchtölen 0,015–0,071% organischen und bis 0,0075% SO_3 -Schwefel, in Schmierölen bis 0,354% organischen und bis 0,098% SO_2 -Schwefel gefunden.

O. Rotala⁵⁶⁾ gibt folgende Formel an zur Berechnung des Gehalts an Olefinen in Kohlenwasserstoffgemischen

$$A = [K + (n - 5) c] \cdot J;$$

A bedeutet den Prozentgehalt an Olefin, J — die gefundene Bromzahl (nach Frank), n — die Durchschnittszahl der Kohlenstoffatome derjenigen Olefine welche innerhalb desselben Temperaturintervalls, wie das zu untersuchende Kohlenwasserstoffgemisch destillieren, c — konst. = 0,0875, K ist für verschiedene Olefine verschieden, und zwar gleich 0,4375 für Amylen, 0,5950 für Hexylen, 0,6075 für Heptylen und wächst um 0,0875 für jedes weitere CH_2 .

Eine sehr interessante und für die Methodik der Bromzahlbestimmung wichtige Beobachtung hat F. Schultz gelegentlich seiner oben referierten Arbeit über die Luftoxydation gemacht. Er fand nämlich, daß nach Versetzen des oxydierten Öles mit Bromwasser bis zur Entfärbung des letzteren, 41 resp. 43% des verbrauchten Broms in Form von Bromwasserstoff wiedergefunden werden konnten; es hat hier somit nicht eine Addition, sondern eine Substitution stattgefunden, und man wird somit die momentane Bromwasserentfärbung nicht mehr ohne weiteres als ein Zeichen der Bromanlagerung betrachten dürfen.

Der von P. Conradson vorgeschlagene⁵⁷⁾ Apparat zur Bestimmung des kokigen Rückstandes beim Destillieren von Mineralölen besteht aus einem eisernen Tiegel von etwa 200 ccm Inhalt, innerhalb dessen sich ein kleinerer Platintiegel mit den zu untersuchenden Öl befindet. Der eiserne Tiegel hat einen mit 2 Röhrenansätzen versehenen Deckel und wird in einem muffelartigen Ofen von allen Seiten erhitzt. Der eine Rohransatz dient zur Abfuhr der Öldämpfe, der andere zum Durchleiten von Kohlensäure am Schluß der Operation.

Um zu den Untersuchungsmethoden für einzelne Naphthaprodukte überzugehen, sei vor allem auf die interessante Arbeit von A. Guiselin⁵⁸⁾, betr. die Photometrie der Leuchtöle, hingewiesen. Der Verfasser macht auf die Abhängigkeit der photometrischen Resultate vom Atmosphärendruck aufmerksam; er findet nämlich, daß ein und dasselbe Leuchtöl beim niederen Atmosphärendruck besser brennt, d. h. größere Leuchtkraft bei kleinerem Verbrauch entwickelt, als bei einem hohen Druck. Es wäre gewiß sehr interessant, diesen Umstand näher zu verfolgen; die von Guiselin vorgebrachten Zahlen scheinen mir noch nicht genügend überzeugend zu sein, da sie mehrere Ausnahmen von der Regel aufweisen; auch wäre bei diesen Versuchen der eventuelle Einfluß von Lufttemperatur und Luftfeuchtigkeit zu berücksichtigen, was Guiselin zu tun versäumt hat.

Eine Vorrichtung zur Untersuchung des Verhaltens von Schmierölen beim Erhitzen in Dampfstrom, Luft, Kohlensäure u. dgl. beschreibt P. Conradson⁵⁹⁾.

Eine eingehende Beschreibung des Analysenganges eines Marineöles, wobei es sich um Herstellung eines dem eingesandten Muster vollkommen gleichenden Öles handelte, gibt F. Sommer⁶⁰⁾.

Dem schwierigsten Punkte bei der Analyse von Paraffin

⁴⁹⁾ Mitteilg. 1912, 276.

⁵⁰⁾ Chem. Rev. 1912, Nr. 2 u. 3; Petroleum 7, 405; Angew. Chem. 25, 1498.

⁵¹⁾ Chem.-Ztg. 1912, 1219.

⁵²⁾ Petroleum 7, 352.

⁵³⁾ Neftjanoje Djelo 1912, Nr. 17.

⁵⁴⁾ Petroleum 8, 353.

⁵⁵⁾ J. Ind. Eng. Chem. 1912, 847.

⁵⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1912, II, 638.

⁵⁷⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1912, 912.

⁵⁸⁾ Monit. petr. roum. 1912, Nr. 26–28.

⁵⁹⁾ J. Ind. Eng. Chem. 1912, 744.

⁶⁰⁾ Chem. Revue 1912, 159.

— nämlich der Bestimmung des Ölgehaltes — sind einige neue Arbeiten gewidmet. F. Epstein und H. Polonyi⁶¹⁾, schlagen vor, den Ölgehalt eines Paraffins nach dem Verfärbungsgrad desselben mit Pikrinsäure zu schätzen. Etwa 20 g des zu untersuchenden Musters werden im geschmolzenen Zustande mit einer Taschenmesserspitze pulveriger Pikrinsäure versetzt, gut umgerührt und nach Absetzenlassen vom Ungelösten in eine auf Eiswasser schwimmende Form aus Weißblech abgegossen. Nach dem vollständigen Abkühlen zeigen nun die Paraffintafeln je nach dem Ölgehalte eine mehr oder weniger intensive gelbrote Färbung, die bei größerem Ölgehalte in Rot übergeht; man soll auf diese Weise einen Zusatz von 0,05% eines lichtraffinierten Öles von D.¹⁵ = 0,882 im Paraffin noch deutlich erkennen können. Gegenüber diesen Ausführungen hebt F. Breth⁶²⁾ mit Recht den Umstand hervor, daß weiß raffinierte Mineralöle die Färbungsreaktion mit Pikrinsäure nicht zeigen, so daß der negative Ausfall dieser Reaktion an einem Paraffin für seine vollständige Ölfreiheit noch nicht beweisend ist.

C. Istrati und M. Mihailescu⁶³⁾ bedienen sich zur direkten Ausscheidung von Öl aus Handelsparaffinen folgender Methode: etwa 100 g Paraffin werden in 300 ccm Chloroform in der Wärme gelöst und unter ständigem Schütteln mit 300 ccm siedenden Alkohol gefällt; der ausgeschiedene Krystallbrei wird mittels Saugpumpe abfiltriert, aus dem Filtrat ein großer Teil von Chloroform nebst etwas Alkohol abdestilliert, aus dem abgekühlten Rückstande die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert und die Operation mehrere Male wiederholt, bis die letzte Mutterlauge nur noch Paraffinöl enthält.

Zur Beurteilung des Ölgehaltes und der Vergilbungsfähigkeit von Paraffinen wird vielleicht auch die von F. Sommer⁶⁴⁾ vorgeschlagene, auf der Formolitreaction basierte Methode von Nutzen sein, da es die Formolitbildende Ölbestandteile ungesättigten Charakters sind, welche das Vergilben von Paraffin verursachen. Die quantitative Formolitbestimmung soll auf folgende Weise ausgeführt werden: man schmilzt etwa 20 g Paraffin in einem Kolben, versetzt es mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure und fügt ganz allmählich, unter ständigem Schütteln und Vermeidung starker Erwärmung, die gleiche Menge Formalin zu; der Kolben wird noch 20 Minuten unter zeitweisem Schütteln auf dem Wasserbade belassen, sodann der Inhalt in eine Porzellanschale entleert und diese auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Trennung des Reaktionsproduktes von Paraffin belassen. Nach dem Erkalten wird der Paraffinkuchen abgehoben, die darunterstehende Flüssigkeit mit viel Wasser verdünnt und mit Chloroform ausgeschüttelt, wobei das Formolit vollständig in Lösung geht. Auf diese Weise konnte aus verschiedenen Paraffinsorten 0,02–1,55% Formolit erhalten werden, wobei Paraffine mit einem Gehalt an Formolit nicht über 0,25% sich als lichtecht erwiesen.

Zur Identifizierung der sogenannten Säureharze, d. h., der aus Abfallsäure der Mineralölraffinerien gewonnenen asphaltartigen Produkte verfährt F. Schwarz⁶⁵⁾ folgendermaßen. Etwa 5 g Säureharz werden mit absolutem, mit etwas starker Salzsäure versetztem Alkohol auf dem Dampfbade erschöpfend ausgezogen, der Auszug verseift und nach Spitz-Hönig behandelt. Man erhält auf diese Weise bis 7,5% braunschwarzer, spröder Sulfosäuren, die sich in Wasser klar auflösen, in Benzin und Benzol nur wenig löslich sind.

Zusammenfassende Arbeiten über chemische Zusammensetzung und Unterscheidung von natürlichen und künstlichen Asphalten, sowie über den Nachweis von Erdölpech in Fettdestillationsrückständen hat J. J. Marcuss⁶⁶⁾.

IV. Fabrikation und Produkte.

Destillation. Die in vielen Fällen sehr schwierige Aufgabe der Entwässerung und Entschlammung von Rohöl bildet den Gegenstand zweier neuen Verfahren. Dasjenige von W. Graaf⁶⁷⁾ besteht darin, daß das Rohöl mit Süßwasser versetzt und in einem mit Kühler versehenen Kessel so lange erhitzt wird, bis sich am Kühler Wassertropfen zeigen, worauf es der Ruhe überlassen wird. Durch den Zusatz von Süßwasser soll erstens die im Rohöl enthaltene Salzsole verdünnt, dann aber durch die aus dem Wasser hinaufsteigenden Dämpfe der innere Zusammenhang der Emulsion gelockert werden, so daß die Trennung von Öl, Salzwasser und Schlamm nunmehr schnell vor sich geht.

Nach dem Patent der Dampfkessel- und Gasometerfabrik A. G. vorm. A. Wilke & Co. in Braunschweig⁶⁸⁾ soll die Entwässerung auf folgende Weise erreicht werden. Das Rohöl fließt in ein Gefäß hinein, in dem es auf eine erhöhte liegende, von unten her durch Vermittlung eines Blei- oder Ölbad es erhitzte Pfanne trifft; die Pfanne ist von einer Rinne umringt, in die das entwässerte Öl herabfließt, und aus dem es durch ein Überlaufrohr abgezogen wird.

Eine eingehende Beschreibung seines in unseren Jahresberichten bereits mehrfach erwähnten Destillationsverfahrens gibt F. Seidenschneider⁶⁹⁾. Das wesentliche Moment seiner Erfindung erblickt der Verfasser darin, daß er das zu verarbeitende Material nicht allmählich destillieren, sondern plötzlich verdampfen läßt, wobei alle verdampfbaren Teile auf einmal in Dampfform übergehen; dadurch soll der Siedepunkt der hochsiedenden Stoffe, die für sich erhitzt, selbst im Vakuum und unter Anwendung von hochüberhitztem Dampf sich zersetzen, so stark herabgedrückt werden, daß sie nunmehr unzersetzt destillieren. Diese Behauptung Seidenschneiders, die er übrigens ohne weitere experimentelle Belege vorbringt, muß auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnisse über den Destillationsvorgang mit großer Skepsis aufgenommen werden; die Dampfspannung der hochsiedenden Öle muß ja nach dem Dalton'schen Gesetz von der Gegenwart, resp. von Natur der gleichzeitig verdampfenden Flüssigkeiten (ob Kohlenwasserstoffe oder Wasser) unabhängig sein; es ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß in der Atmosphäre von Kohlenwasserstoffdämpfen die schweren Öle schneller, als in Wasserdampf-atmosphäre verdampfen, und daß die Zersetzung dieser Öle sich dadurch herunterdrücken lasse; ein solcher Einfluß aber ist bisher experimentell noch nicht erwiesen worden (näheres darüber vgl. meine „Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung“, S. 130ff.). Was die fraktionierte Kondensation des beim momentanen Verdampfen des Rohöls entstehenden Dampfgemisches betrifft, so ist es sehr zu bezweifeln, daß man auf diese Weise wirklich „enge“ Fraktionen erhalten könne; der von Seidenschneider betonte Umstand, daß sein Apparat sehr gleichmäßige Fraktionen liefert, ist noch kein Beweis dafür, daß diese Fraktionen auch einigermaßen homogen sind; irgendwelche Analysen der erhaltenen Produkte fehlen leider in der Abhandlung vollständig.

D. Gadaskin und A. Popitsch⁷⁰⁾ haben in einem auf dem II. Mendeleejew'schen Kongreß gehaltenen Vortrage das sogenannte Nobelsche System der kontinuierlichen Destillation einer Kritik unterworfen, die darin gipfelt, daß dieses System den Anforderungen, welche sonst an Laboratoriumsrektifizierapparate gestellt werden, nicht genügt. Da man sich aber in der Fabrikpraxis noch von ganz anderen Gesichtspunkten als im Laboratorium leiten lassen muß, so ist die Kritik der genannten Autoren, soweit es sich um Destillation von Kerosin und höheren Destillaten handelt, nicht so arg zu nehmen. Beachtenswert dagegen ist der Vorschlag, die ersten Blasen der Destillierbatterie, welche die Rohbenzinfractionen (in

⁶¹⁾ Petroleum 7, 594; Angew. Chem. 25, 1745.

⁶²⁾ Petroleum 7, 729.

⁶³⁾ Bl. Soc. Revue de Stinte 20, 615; Angew. Chem. 25, 1743.

⁶⁴⁾ Petroleum 7, 409; Angew. Chem. 25, 701.

⁶⁵⁾ Chem. Revue 1912, 210.

⁶⁶⁾ Chem. Ztg. 1912, 801; Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1912, 77 u. 186.

⁶⁷⁾ D. R. P. 248 872; Angew. Chem. 25, 1743.

⁶⁸⁾ D. R. P. 244 064; Angew. Chem. 25, 699.

⁶⁹⁾ Petroleum 7, 1165; vgl. auch die kritischen Bemerkungen dazu von L. Singer. ibid. 1417.

⁷⁰⁾ J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1912, 1715.

Baku „Gasolin“ genannt) liefern, gleich mit Rektifikationskolonnen zu versehen, um das schwere Rohbenzin schon hier in leichte Benzinfraktionen und schwereren Rückstand zu zerlegen. Die Gasolindämpfe treten aus der Destillierblase in den unteren Teil der Kolonne ein, steigen wie üblich nach oben und gelangen in den Kondensator, wo sie z. T. zu Phlegma verflüssigt werden; das in der Kolonne herunterrieselnde Phlegma fließt aber nicht, wie sonst in die Blase zurück, sondern wird vom Boden der Kolonne, durch ein Schwanenhalsrohr kontinuierlich abgeführt und kann dem Leuchtöl zugemischt werden. Die leichteren Dämpfe werden, wie üblich, aus dem Kondensator in den Kühler geleitet. Auf diese Weise, d. h. ohne irgend welchen Extraverbrauch von Heizmaterial, läßt sich eine ziemlich weitgehende Fraktionierung des Rohbenzins erreichen, wodurch natürlich die weitere Rektifikation bedeutend erleichtert wird. So z. B. wurde mittels dieser Vorrichtung statt des Gasolins vom spez. Gew. 0,774, mit 12–13% Gehalt an bis 100° siedenden Anteilen, ein Gasolin vom spez. Gew. 0,7565, wovon 39% bis 100° siedeten, erhalten.

Eine neue Art und Weise der Dampfdestillation wird von H. B ü c h l e r⁷¹⁾ vorgeschlagen. In einen wie üblich geheizten Kessel wird in das über 100° erhitzte Öl von unten mittels Einpressens durch entsprechende Öffnungen langsam Wasser in feinem Strahl oder in Tropfen zugegeben, und zwar in solchen Mengen, daß es sofort verdampft. Jeder Wassertropfen wird durch die Hitze explosionsartig in feine Teile zersprengt, die nach allen Richtungen durch das Öl geschleudert werden und rasch verdampfen. Dadurch wird eine sehr innige Vermischung des Öles mit dem Wasserdampf erzielt und eine lokale Überhitzung an den Kesselwänden verhütet.

Das Verfahren von Ph. Porges, L. Singer und L. Steinschneider⁷²⁾ zur fraktionierten Destillation von Petroleum u. dgl. unter hohem Vakuum wird hauptsächlich dadurch charakterisiert, daß die von den Kühlern ablaufenden Fraktionen durch Pumpen abgesaugt werden, welche derart tief unter den Abläufen der Kühler aufgestellt sind, daß vermöge des Flüssigkeitsdruckes in den Saugleitungen Pumpen mit geringer Saugfähigkeit Verwendung finden können. Dadurch werden auch die bedeutenden Kosten der Hochstellung der gesamten Destillieranlage behufs Erzielung des für das Vakuum notwendigen Gefälles vermieden.

Ein Verfahren zur fraktionierten Absorption von Petroleumdestillationsgasen (resp. von natürlichen Kohlenwasserstoffgasen) ist A. von Gröling⁷³⁾, ein Destillationsapparat mit Einrichtung zur selbsttätigen Abführung der einzelnen Fraktionen C. Kohn⁷⁴⁾ patentiert worden.

L. Dittersdorf⁷⁵⁾ schlägt vor, Emulsionen von Wasser in Destillaten durch Leiten derselben über scharfkantige Materialien, wie feine Glassplitter u. dgl., zu zerstören.

Von M. Freund⁷⁶⁾ liegt eine Untersuchung über sogenannte Petroleumkesselsteine vor, d. h. Bodenablagerungen, die sich in den Leuchtölkesseln ausscheiden und z. T. aus harten Koksschichten, z. T. aus Salz, Lehm, Sand u. dgl. bestehen. Die Rückstände der ersten Art entstehen infolge Zersetzung an dem zu stark überhitzten Kesselboden; die salzigen, lehmigen u. dgl. Rückstände stammen von den Verunreinigungen des Rohnaphtas.

Reinigung. Eine Reihe interessanter Vorschläge, als auch mehrere strittbare Behauptungen betr. den Raffinationsprozeß enthält der bereits oben zitierte Aufsatz F. Seidenschneurs. Es ist bekannt, daß bei der Behandlung von hochviscosen Zylinderölestillaten von Vorteil sein kann, diese mit leichter siedenden Mineralölen zu verdünnen; Seidenschneur weist nun darauf hin, daß das Verdünnungsmittel vor seiner Vermischung mit dem Zylinderölestillat einer separaten Vorreinigung mit Schwefelsäure unterworfen werden müsse, da sonst die sich bildenden

Säureharze sich nie vollständig absetzen. Nach Seidenschneur soll dieses ein Spezialfall der allgemeinen Erscheinung sein, die darin besteht, daß ungereinigte Öle von verschiedener Natur, miteinander vermischt, sich nicht einwandfrei reinigen lassen, weil die aus den verschiedenen Bestandteilen entstehenden Säureharze sich nicht abscheiden. Seidenschneur scheint seine diesbezüglichen Erfahrungen nur bei der Behandlung der Destillate von Wietze-Rohöl gewonnen zu haben, und es wäre sehr interessant, sie auch noch an anderen Ölen zu prüfen; bei verschiedenen Reinigungsversuchen mit russischen Produkten konnte ich keine derartige Erscheinung beobachten; bei einer anderen Gelegenheit werde ich sogar einen Fall mitteilen können, wo die Säureharzausscheidung bei gemeinsamer Behandlung zweier verschiedener Öle viel reichlicher, als bei der getrennten jedes Öles für sich war. — Interessant und einer weiteren Nachprüfung wert ist auch der Befund Seidenschneurs, wonach die Emulsionsbildung bei der alkalischen Behandlung der gesäuerten Destillate durch Zusatz von Harzseifenlösung sich viel besser vermeiden ließe, als durch den seit langem bekannten Zusatz von Ölsäure (resp. auch Naphthensäuren); auch diese Behauptung ließ sich an russischen Destillaten bei der Nachprüfung im Bakuschen Laboratorium der Gebr. Nobel nicht bestätigen, was aber noch nicht gegen ihre Richtigkeit spricht, da Seidenschneur die von ihm beschriebene Wirkung mit einer Harzseifenlösung „von bestimmter Zusammensetzung“ beobachtete, die er leider näher nicht angibt, und da hier auch die Natur des Destillates mitbestimmend sein mag. — Wichtig ist ferner die Beobachtung Seidenschneurs, daß paraffinhaltige viskose Öle vom Paraffin verhältnismäßig leicht in Filterpressen abfiltriert werden können, falls man das Aneinanderkleben der einzelnen Paraffinkristalle durch Zusatz von auflockernden, indifferenten Substanzen verhindert; man benutzt zu diesem Zweck am besten Laubholzmehl von nicht allzu feiner Beschaffenheit und setzt davon 4–5% dem Öle nach erfolgter Paraffinkristallisation zu. — Schließlich sei auf zwei von Seidenschneur vorgeschlagene Verfahren zur Verwertung der Säureabfälle hingewiesen. Das eine besteht in der Behandlung des Säureharzes mit Teerölen, speziell den zwischen 200–300° siedenden Mittel- und Schwerölen des Steinkohlenteers; dabei geht das eigentliche Säureharz in Lösung, während die noch frei gebliebene Schwefelsäure sich absetzt und als 40–45° Bé. schwere Säure abgezogen werden kann. Die Säureharzteerlösung kann entweder direkt als Heizöl benutzt oder, nach Neutralisation der letzten Säurereste, einer Destillation unterworfen werden, wobei man das Teeröl wiedergewinnt, und ein für viele Zwecke brauchbarer Goudron zurückbleibt⁷⁷⁾. — Das andere Verfahren besteht darin, daß das Säureharz durch wiederholte (8–12 malige) Behandlung mit kleinen Mengen Wasser vollständig wasserlöslich gemacht wird; die Lösung läßt sich nach vollständiger Neutralisation wieder eindampfen, und es resultiert dabei ein wasserlösliches Öl, welches als Sprengöl u. dgl. benutzt werden kann.

In einem gelegentlich der Verleihung der Perkinmedaille gehaltenen Vortrage teilt H. Frasch⁷⁸⁾ einige neue (d. h. in der Literatur noch nicht beschriebene) Details über sein bekanntes Entschwefelungsverfahren mit. Die in den Destillaten der Ohio- und Canadarohöle enthaltenen Schwefelverbindungen bewirken, daß verschiedene Metalloxyde sich von diesen Destillaten auflösen lassen; ist das Öl mit den Oxyden gesättigt, so geht der unangenehme Geruch der Schwefelverbindungen fort, kommt aber nach Ausscheidung des Metalloxyds wieder zum Vorschein. Wird zum Aufhören von Metalloxyden farbloses, schwefelhaltiges Petroleumdestillat benutzt, so erhält man (falls der Schwefel weder in freier Form, noch als Schwefelwasserstoff zugegen ist) mit Bleioxyd eine kanariengelbe, mit Quecksilberoxyd — eine orange, mit Kupferoxyd — eine blaurote und mit Silberoxyd — eine braune Lösung. Leider fehlt auch in dieser Veröffentlichung jegliche Angabe darüber, welche chemische

⁷¹⁾ D. R. P. 245 545; Angew. Chem. 25, 1032.

⁷²⁾ D. R. P. 249 581; Angew. Chem. 25, 2273.

⁷³⁾ D. R. P. 246 935.

⁷⁴⁾ D. R. P. 244 534; Angew. Chem. 25, 734.

⁷⁵⁾ Österr. Pat. 2299/1911; Chem.-Ztg. Rep. 1912, 646.

⁷⁶⁾ Chem.-Ztg. 1912, 353; Angew. Chem. 25, 1743.

⁷⁷⁾ Ein ähnliches Verfahren hat, unabhängig von Seidenschneur, auch E. Schmitz ausgearbeitet, s. Petroleum 7, 1342.

⁷⁸⁾ J. Ind. Eng. Chem. 1912, 135.

Reaktionen bei der Auflösung der Metalloxyde zwischen diesen und den Schwefelverbindungen vor sich gehen.

Mehrere Autoren befassen sich mit der Theorie und Praxis der Raffination der Erdölprodukte durch Adsorption. Der Verfasser dieses weist durch direkte Versuche nach⁷⁹⁾, daß die bekannten Wirkungen der Filtration der Erdölprodukte durch feinporöse Stoffe ausschließlich durch Adsorption und nicht, wie es von den meisten Autoren geglaubt wird, durch verschiedenen schnellen Capillaraufstieg verschiedener Ölbestandteile bedingt werden. Des weiteren wird gezeigt, daß das Floridin ein ziemlich starkes Adsorptionsvermögen für die festen Paraffinkohlenwasserstoffe und ein noch stärkeres für Naphthensäuren besitzt, während die hochviscosen Schmierölkohlenwasserstoffe sich vom Floridin nur sehr wenig adsorbieren lassen; die Adsorption der Naphthensäuren weist die merkwürdige Eigentümlichkeit auf, daß sie in Benzin nicht umkehrbar ist, d. h., die adsorbierten Naphthensäuren sich durch Benzin zum großen Teil nicht extrahieren lassen, obwohl dabei keine echt chemische Bindung der Säuren zustande kommt, da die Säuren durch Äther quantitativ in freiem Zustande extrahiert werden können.

In einer anderen Veröffentlichung zeigt derselbe Autor⁸⁰⁾, daß die Korngröße des adsorbierenden Stoffes (als welcher wiederum Floridin benutzt wurde) wohl auf die Geschwindigkeit, nicht aber auf den Grenzzustand der Adsorption vom Einfluß ist; daß die Adsorption bis in das innerste der Floridinkörner sich erstreckt; daß die Lagergrößen Erklärungsweise der Adsorption im Verhalten des Paraffins einen Widerspruch erfährt, und daß die Adsorption der ungesättigten Verbindungen von einer sehr starken Wärmeentwicklung und Polymerisation begleitet wird.

In einer längeren Abhandlung beschreibt A. Guiselin⁸¹⁾ seine in Gemeinschaft mit M. Haudricourt ausgeführten Versuche über die Behandlung von Mineralölen und Vaselinen mit einem französischen Entfärbungspulver von folgender Zusammensetzung:

SiO ₂	— 55,04%
Al ₂ O ₃	— 29,00%
Fe ₂ O ₃	— 3,54%
CaO	— 1,20%

Die von beiden genannten Autoren mitgeteilten Resultate stimmen im allgemeinen mit den bereits von früheren Forschern erhaltenen überein. Hier zu verzeichnen ist daher nur die interessante Tatsache, daß während beim Filtrieren der Rohvaseline die spez. Gewichte und Viscositäten der aufeinanderfolgenden Filterfraktionen ständig zunehmen (d. h. das erste, am weitesten entfärbte Filtrat auch das kleinste spez. Gewicht und die niedrigste Viscosität besitzt) in der Reihe der Schmelzpunkte ein ziemlich stark ausgeprägtes Maximum zu beobachten ist, wie folgende Zahlen zeigen:

	Spez. Gew. bei 50°	Schmp.	Flüssigkeits- grad nach Barbey b. 50°
Vaseline extra weiß	0,832	29,8	137
„ weiß	0,832	33,3	102
„ hellgelb	0,842	38,6	101
„ gelb	0,848	41,2	97
„ hellrot	0,848	41,6	74
„ rot	0,860	40,1	66
„ dunkelrot	0,864	35,8	61

Das Ausgangsmaterial hatte den Flüssigkeitsgrad 78 und Schmelzpunkt 33°.

E. Pyhäälä⁸²⁾ schlägt vor, die Entfärbungskraft verschiedener Entfärbungspulver gegenüber Ölen, Fetten und Mineralölen auf Grund ihres Adsorptionsvermögens für einen öllöslichen Farbstoff festzustellen. Da aber verschiedenen Entfärbungspulvern verschiedene bisher noch gar nicht aufgeklärte spezifische Wirkungen eigen sind, so daß ein bestimmtes Öl durch ein Pulver A besser, als durch ein Pulver B entfärbt wird, während an einem anderen um-

gekehrt das Pulver B sich wirksamer erweisen kann, so ist der Vorschlag Pyhääläs kaum gut zu heißen, und es wird immer viel sicherer sein, für jedes einzelne zu entfärbende Öl das beste Entfärbungspulver durch direkte Versuche auszuwählen.

K. Kobayashi⁸³⁾ macht ausführliche Angaben über einige japanische Entfärbungserden („Kambara“-Erden), welche den bekannten Florida-Erden nahe zu stehen scheinen.

Ein sehr aktives Entfärbungspulver wollen Richter & Richter⁸⁴⁾ dadurch gewinnen, daß sie den in Brikettfabriken abfallenden Kohlenstaub in Vermischung mit fein verteilten mineralischen Körpern, wie Ton, Asche u. dgl. trocken destillieren. Neben der Adsorptionswirkung soll dieses Pulver auf Mineralöle u. dgl. auch eine chemische Wirkung, nämlich durch den in ihm verdichteten Sauerstoff, ausüben; bei der Behandlung von Rohpetroleum mit diesem Pulver wird daher eine reichliche bis 24 Stunden anhaltende, z. T. aus Schwefeldioxyd bestehende Gasentwicklung beobachtet.

Schmieröle. Eine ganz grundlegende Arbeit über die Theorie der Reibung geschmierter Maschinenteile hat L. Ubbelohde veröffentlicht⁸⁵⁾. Die Arbeit ist zu umfangreich, um an dieser Stelle irgendwie eingehend besprochen werden zu können, und es sollen daher nur die wichtigsten Ergebnisse derselben mitgeteilt werden. Den Schwerpunkt der Ubbelohdeschen Veröffentlichung bildet der durch direkte Versuche nachgewiesene Satz, daß für die Größe der Reibungskoeffizienten beim Schmieren einer gegebenen Maschine mit verschiedenen Ölen nur die Zähigkeiten der letzteren (natürlich gemessen bei der Arbeitstemperatur), nicht aber sogenannte „Schlüpfrigkeit“, „Klebrigkeit“ u. dgl. maßgebend sind. Bei der Prüfung mit der Martensschen Maschine fand nämlich Ubbelohde, daß verschiedene Maschinenöle: amerikanische, rumänische und galizische, ungereinigte und gereinigte, bis auf unvermeidliche Fehlergrenzen der Prüfmaschine einen und denselben Reibungskoeffizienten ergeben, falls man sie nur so auswählt, daß sie bei der Arbeitstemperatur gleiche Zähigkeit besitzen; es ist also falsch, irgend einem Öl besonderer Provenienz oder besonderer Herstellungsart, vielleicht einem besonders raffinierten Öl an sich eine höhere Schmierfähigkeit beizumessen als einem anderen. Hierzu wären nur zwei Bemerkungen zu machen: die Provenienz, resp. der Reinigungsgrad oder die Herstellungsweise der Schmieröle können doch insofern einen Einfluß auf die Schmierfähigkeit ausüben, als von ihnen die Zähigkeitstemperaturkurve abhängt⁸⁶⁾; zweitens hat Ubbelohde nur mit verhältnismäßig niedrigen Belastungen der Prüfmaschine (bis 33 Atmosphär.) operiert, und es wäre noch nachzuprüfen, ob bei höheren Drucken der Einfluß der äußeren Reibung (oder „Klebrigkeit“ u. dgl.) doch nicht zum Vorschein kommt.

Als logische Schlußfolgerung aus dem Ubbelohdeschen Hauptsatz ergibt sich die Erkenntnis, daß die übliche Untersuchung der Schmieröle auf verschiedenen Ölprobiermaschinen ganz überflüssig ist, da sie über die Schmierfähigkeit eines Öles nicht mehr als die Bestimmung der Zähigkeit aussagen kann; aus den Resultaten solcher Untersuchung Schlüsse über die praktische Verwertbarkeit eines Schmieröles zu ziehen, ist aber schon aus dem Grunde unzulässig, weil auf die Höhe des Reibungskoeffizienten, nebst der Zähigkeit des Öles, Belastung der Maschine und Geschwindigkeit, auch noch die Form des Lagers, insbesondere die Differenz der Radien von Lagerschale und Zapfen von großem Einfluß sind. Wohl aber ließe sich durch systematische Schmierversuche mit verschiedenen Lagertypen eine umfassende Orientierung darüber erreichen, welche Zähigkeit bei den einzelnen Kombinationen von Druck, Geschwindigkeit, Differenz der Radien von Zapfen und Lager usw. den kleinsten Reibungskoeffizienten ergeben. Solche für die Praxis der Maschinenschmierung zweifellos fundamental wichtige Untersuchungen sind bereits im

⁸³⁾ J. Ind. Eng. Chem. 1912, 891.

⁸⁴⁾ D. R. P. 247 689; Angew. Chem. 25, 1659.

⁸⁵⁾ Petroleum 7, 773, 881 u. 938.

⁸⁶⁾ Näheres darüber siehe Gurwitsch „Wissenschaftliche Grundlagen der Erölbearbeitung“ S. 258.

⁷⁹⁾ Petroleum 8, Nr. 2.

⁸⁰⁾ Z. f. Kolloide 11, 17.

⁸¹⁾ Mat. grasses Juli 1912.

⁸²⁾ Z. f. Kolloide 10, 80.

Laboratorium der Karlsruher Technischen Hochschule in Angriff genommen.

Ubbelohdes Ausführungen haben auch in L. Singer⁸⁷⁾ einen eifrigen Verteidiger gefunden, dessen Abhandlung außerdem interessante Angaben über verschiedene Vorrichtungen für Graphitschmierung und verschiedene Lagerkonstruktionen enthält.

Eine tabellarische Zusammenstellung der Anforderungen, welche von verschiedenen Behörden an Maschinen- und Zylinderöle gestellt werden, enthält der von D. Holde⁸⁸⁾ gehaltene Vortrag über Prüfung und Bewertung der Schmiermittel.

Speranski und Karawajew⁸⁹⁾ haben die Zähigkeit mehrerer Destillate des Balachanschen Erdöls, mit spez. Gew. 0,858—0,883 (sogenannte Solaröle) bei sehr niedrigen Temperaturen (bis -50° herab) bestimmt; die Zähigkeitstemperturkurven zeigen den bekannten Verlauf und sind um so steiler, je höher das spezifische Gewicht des Öles ist.

Keine wesentlich neuen Gesichtspunkte bringt auch die Arbeit von Dunstan und Stevens⁹⁰⁾ über die innere Reibung verschiedener Schmieröle bei Temperaturen zwischen 70 und 200° .

Die Veränderungen, welchen Schmieröle in Dampfturbinen unterliegen, bilden den Gegenstand einer Untersuchung von P. Conradson⁹¹⁾. Nach längerer Benutzung der Öle beobachtete der Verfasser eine Zunahme des Säuregehaltes von $0,3\%$ bis $2,5\%$, berechnet als Ölsäure, und eine bedeutende Abnahme der Jodzahl: nach einjähriger Arbeit fiel diese von $11-12$ auf $4-5$; auch die entstehenden Säuren hatten eine so niedrige Jodzahl. Sehr interessant ist der vom Verfasser nachgewiesene Einfluß der Metalle auf die Veränderungen der Turbinenöle; so z. B. hat sich das Öl nach $2\frac{1}{2}$ monatlichem Durchblasen von Luft mittels eines Glasrohres bei $65-82^{\circ}$ in Gegenwart von Wasser und Stahldraht in bezug auf Farbe und Säuregehalt kaum verändert, während beim Ersatz des Glasrohres durch ein Kupferrohr und in Gegenwart von verzinktem Eisendraht, Eisen, Messing und Kupfer, der Säuregehalt meistens bis auf $2-2\frac{1}{2}\%$ vermehrt wurde und auch viel stärkere Niederschläge sich gebildet hatten.

Verschiedene Angaben über die Eigenschaften der Heißdampfzylinderöle macht F. Otto⁹²⁾.

Paraffin, J. Tanne und G. Oberländer⁹³⁾ modifizieren ihr bekanntes Verfahren⁹⁴⁾ zur Abscheidung von Paraffin und Ozokerit aus Erdölrückständen derart, daß sie das Ausgangsmaterial in seinem halben bis gleichen Gewicht Tetrachlorkohlenstoff oder dgl. unter Zusatz von $5-10\%$ einer niederen Fettsäure auflösen und die Lösung abkühlen lassen.

Zwei Patente von E. Pyzel⁹⁵⁾ betreffen ein neues Verfahren zum fraktionierten Ausschwitzen von Paraffin; die mit dem Schwitzgut beladenen Wagen werden in einem langen, mit Gleisen versehenen Schwitzofen in abfallender Richtung einem regelbaren, heißen Luft- oder Dampfstrom entgegengeführt.

Sehr interessanter Meinungs austausch betr. die Transparenz und das Vergilben von Paraffinen findet sich in der bereits oben referierten Arbeit von Sommer und den daran sich anknüpfenden Bemerkungen von Graefe⁹⁶⁾. Durch wiederholtes Erstarren- und Schwitzenlassen der letzten Abläufe des Paraffinschwitzprozesses, Abkühlen des so gewonnenen Paraffinöls unter Null und Auspressen konnte Sommer ein nahezu paraffinfreies Öl erhalten, welches zum größten Teil aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestand, da es sich zu $\frac{3}{4}$ in konzentrierter Schwefelsäure löste, eine Jodzahl $44,4$ aufwies und 63% Formolit er-

gab. Um nun zu prüfen, welche Bestandteile dieses, in allen Handelsparaffinen in größerer oder geringerer Menge enthaltenen Öles das Vergilben des Paraffins verursachen, hat Sommer einen Teil davon mit 15% konzentrierter Schwefelsäure raffiniert, einen anderen mit überschüssiger Säure und dann mit Formalin behandelt, wonach nur ca. 20% des ursprünglichen Öls verblieben. Als nun reinstes Paraffin, das auch nach monatelangem Lagern am Lichte keinerlei Färbung angenommen hatte, einmal mit $0,7\%$ des nach der Formalinbehandlung zurückgebliebenen Öles, das anderemal mit $0,7\%$ des nur mit 15% Säure raffinierten Öles versetzt wurde, ergab sich, daß das letztere rasch vergilbte, das erstere aber vollkommen weiß blieb; in der Transparenz der beiden Proben war dagegen kein Unterschied zu bemerken; beide waren gleichmäßig groß. Daraus ist zu schließen, daß es die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind — ungesättigt in weitem Sinne des Wortes verstanden, d. h. aromatische, terpenartige u. dgl. mit inbegriffen —, die das Vergilben der Paraffine verursachen. Daß man aber diesen Satz nicht umkehren und nicht behaupten darf, daß alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe das Vergilben bewirken können, scheint aus dem von Graefe erwähnten Beispiele geschlossen werden zu müssen, daß ein Braunkohlenweichparaffin mit Jodzahl über 5 viel langsamer vergilbte, als ein amerikanisches Paraffin von nur $1,5$ und ein galizisches von $0,3$ Jodzahl.

Aus dem Umstande, daß beide oben erwähnten mit $0,7\%$ Öl versetzten Paraffinproben gleichmäßig opak waren, zieht Sommer den Schluß, daß die Hypothese der isomorphen Krystallisation der Paraffinkohlenwasserstoffe fallen gelassen werden muß. Demgegenüber weist Graefe mit Recht darauf hin, daß Versuche mit öligen Kohlenwasserstoffen über die isomorphe Krystallisation von festen Kohlenwasserstoffen nichts aussagen können. Graefe weist vielmehr nach, daß nicht nur gesättigte, sondern auch ungesättigte feste Kohlenwasserstoffe imstande sind, mit Paraffin zusammen zu krystallisieren; so z. B. hatte ein fast glasklares, also sicher kein eingeschlossenes Öl enthaltendes Braunkohlenteerparaffin eine Jodzahl von $5,77$. Auch ein Braunkohlenteerhartparaffin, das durch mehrfache Umkrystallisation gereinigt wurde, zeigte immer noch eine Jodzahl von $2,5$ (allerdings scheint dabei die oben erwähnte, von Schultz⁹⁷⁾ gemachte Beobachtung noch keine Berücksichtigung gefunden zu haben).

Prüfung und Beurteilung von Dampfturbinenölen

(Mitteilung aus dem Königlichen Materialprüfungsamt)

VON F. SCHWARZ UND J. MARCUSSON.

(Eingeg. 22./5. 1913.)

Während bei dem Betriebe der Zylinderdampfmaschinen und bei der gewöhnlichen Lagerschmierung das verwendete Öl ständig durch neues ersetzt wird, wird bei der Ringschmierung und im Dampfturbinenbetrieb ein und dasselbe Öl längere Zeit (unter Umständen Tausende von Stunden) benutzt. Infolgedessen müssen naturgemäß an die Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit der auszuwählenden Öle erhöhte Anforderungen gestellt werden.

Man nahm früher an, daß Mineralschmieröle im Gegensatz zu fetten Ölen kein für praktische Zwecke wesentlich in Betracht kommendes Verharzungsvermögen zeigen. Seit Einführung der Dampfturbinen hat man aber auch mit reinen Mineralölen infolge eintretender Verharzung zum Teil recht ungünstige Erfahrungen gemacht. Bei der dauernden Einwirkung von Luftsauerstoff und Wasser, das nie ganz fernzuhalten ist, bilden die Öle Oxydationsprodukte von Säurecharakter, welche Metall unter Bildung von Salzen (Seifen) anzugreifen vermögen. Diese Seifen vereinigen sich mit Öl und Wasser zu zähen, gummiartigen Massen, die infolge Versetzen von Ventilen u. dgl. zu Betriebsstörungen führen können.

Es ist das Verdienst R. Kißlings, zuerst ein Verfahren zur Bestimmung des Verharzungsvermögens, welches

⁸⁷⁾ Petroleum 7, 1307.

⁸⁸⁾ Petroleum 7, 994.

⁸⁹⁾ Neftjanoje Djelo 1912, Nr. 9.

⁹⁰⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1912, 1063.

⁹¹⁾ Chem.-Ztg. 1912, 1220.

⁹²⁾ Seifensiederztg. 1912, Nr. 28 u. 29.

⁹³⁾ D. R. P. 249 593; Angew. Chem. 25, 1745.

⁹⁴⁾ D. R. P. 226 136 u. 227 334.

⁹⁵⁾ D. R. P. 246 478 u. 249 552; Angew. Chem. 25, 1745.

⁹⁶⁾ Petroleum 7, 410.