

zweiten Verfahren von A. Gasser<sup>536</sup>) wird Warmluft in feiner Verteilung in die Säure eingetrieben. —

Zum Schluß mögen noch zwei Verfahren zur Reinigung und Verwertung der Abwässer aus Kokereibetrieben von A. Krieger<sup>537</sup>) und von Gebr. Hinselmann<sup>538</sup>) Erwähnung finden. Beim ersten werden die Abwässer durch Kohle-trockentürme geleitet und dabei filtriert, beim zweiten sollen die Wässer als Waschwässer in der Kohlenwäsche Verwendung finden. [A. 87.]

## Zur Kenntnis der hochmolekularen Naphthensäuren des Bakuer Erdöls.

VON EWALD PYHÄLÄ, Baku.

Schon seit einigen Jahren bin ich mit Versuchen, hochmolekulare Naphthensäuren aus den hochsiedenden Fraktionen des Bakuer Erdöls zu isolieren, beschäftigt. Im folgenden sollen einige Versuchsergebnisse mitgeteilt werden.

Aus den gewöhnlichen Maschinenöläugenabfällen wurden durch Zersetzung der mit dest. Wasser verd. Emulsion mit verd. Schwefelsäure die u. a. auch Naphthencarbonsäuren enthaltenden Öle in Freiheit gesetzt, gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Öl wurde im Vakuum destilliert. Aus dem Destillate wurden mit alkoholischer Kalilauge die organischen Säuren ausgezogen. Nach Abdestillieren des Alkohols wurden aus der Seifenlösung die Säuren mittels verd. Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, ausgewaschen und getrocknet. Die so erhaltene Naphthensäure stellte ein hellgelbes, sehr viscoses, beinahe geruchloses Öl mit der Säurezahl 100 dar.

Wie ich im Jahre 1912 gezeigt habe<sup>1</sup>), schließen die so hergestellten Naphthensäuren sehr leicht kolloides naphthensaures Alkalisalz ein. Um dieses zu vermeiden, wurde die Säure in ätherischer Lösung mit konz. Salzsäure geschüttelt und nachher mit dest. Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaktion zeigte. Nachher wurde die ätherische Lösung filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Erhalten wurde eine Naphthensäure vom spez. Gew. 0,9470 bei 19,8°/15° C, Säurezahl 168,7, Jodzahl 2,54 (H ü b l, W a l l e r). Hiernach enthält die Säure Verunreinigungen ungesättigten Charakters. Außerdem dürfte es keine einheitliche Säure sein, sondern ein Gemisch homologer Naphthensäuren. Die Säure wurde einer fraktionierten Destillation bei gew. Atmosphärendruck unterworfen. Es wurden folgende zwei Fraktionen erhalten:

1. Fraktion Kp. 310—320° ca. 13%.
2. Fraktion, Kp. 340° herum ca. 63%.

Bei der Destillation wurde keine erhebliche Zersetzung beobachtet, nur wenn die Temperatur plötzlich von ca. 340 bis 360° stieg, wurde Zersetzung bemerkbar, weshalb die Destillation unterbrochen wurde. Die Destillate waren gelblich gefärbt mit typischem, doch nicht ekelregendem Naphthensäuregeruch. Im kalten Zustande ist der Geruch kaum erkennbar.

I. Von der ersten Fraktion wurde ein so kleines Quantum gewonnen, daß kein spezifisches Gewicht bestimmt werden konnte. Die Säurezahl betrug 180,4, einem mittleren Molekulargewicht von 310 entsprechend. Demnach sollte diese Fraktion hauptsächlich von der Eicosännaphthensäure ( $C_{20}H_{38}O_2$ ) bestehen. Das Silbersalz dieser Säure,  $C_{19}H_{37}COOAg$ , wurde auf folgende Weise hergestellt. Die Säure wurde in alkoholischer Lösung mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH neutralisiert, mit dest. Wasser verdünnt und das Ag-Salz mit einem Überschuß an ca.  $\frac{1}{10}$ -n.  $AgNO_3$  ausgefällt. Hierbei befördert ein intensives Mischen der milchig gewordenen Flüssigkeit mittels eines Glasstabes die Abscheidung des Salzes. Das Ag-Salz wurde mit dest. Wasser gekocht, wiederholt mit dest. Wasser ausgewaschen, bis das Wasch-

wasser keine Reaktion auf Ag zeigte. Das bei der Ausscheidung schneeweiß erscheinende, flockige, dann käsige Ag-Salz wurde beim Auskochen gelb und pflasterartig. Das Ag-Salz wurde auf einer Glasplatte zusammengepreßt und auf dem Wasserbade getrocknet und analysiert:

0,2796 g Substanz gaben 0,0732 g Ag oder auf  $C_{19}H_{37}COOAg$   
gefunden 26,18% Ag  
berechnet 25,87% Ag.

Wie wir sehen, ist der durch Analyse gefundene Ag-Gehalt mit dem berechneten ziemlich gut übereinstimmend. Die zur Verfügung stehende Menge dieser Säure war aber zu gering, um andere Eigenschaften feststellen zu können.

II. Die zweite Fraktion, spez. Gew. 0,9400 bei 21°/15° C gab bei der Titration eine Säurezahl 147,6, also einem mittleren Molekulargewicht von 380 entsprechend. Hiernach sollte diese Fraktion hauptsächlich aus der Eicosipentacosan-Naphthensäure ( $C_{25}H_{48}O_2$ ) bestehen. Auf gleiche Weise wie oben wurde auch von dieser Säure das Silbersalz ( $C_{24}H_{47}COOAg$ ) hergestellt und analysiert:

0,1780 g Substanz gaben 0,0397 g Ag oder auf  $C_{24}H_{47}COOAg$   
gefunden 22,30% Ag  
berechnet 22,15% Ag

Ähnlich wie das Ag-Salz wurde auch das Bariumsalz ( $C_{24}H_{47}OCO$ )<sub>2</sub>Ba durch Ausfällung mittels ca.  $\frac{1}{10}$ -n.  $BaCl_2$  hergestellt und analysiert:

0,1545 g Subst. gaben 0,02465 g Ba oder auf ( $C_{24}H_{47}COO$ )<sub>2</sub>Ba  
gefunden 15,95% Ba  
berechnet 15,34% Ba.

Das Ba-Salz war schneeweiß und kittartig, es wurde aber beim Trocknen etwas gelblich und hart.

Wenn es somit mit ziemlich großer Sicherheit zu konstatieren war, daß die Eicosipentacosännaphthensäure vorliegt, so wurde die Säure doch auf ihre Einheitlichkeit geprüft.

Aus einer sehr verd., neutralen alkoholischen Na-Seifenlösung der Säure wurden vier Fünftel der in Lösung vorhandenen Säure als Ag-Salz ausgefällt und abfiltriert, das Salz mit dest. Wasser gekocht, ausgewaschen, auf einer Glasscheibe zusammengedrückt, auf dem Wasserbade getrocknet und analysiert.

0,1320 g Subst. gaben 0,0292 g Ag oder auf  $C_{24}H_{47}COOAg$   
gefunden 22,12% Ag  
berechnet 22,15% Ag.

Aus dem Filtrate wurde die letzte Menge der Säure als Ag-Salz ausgeschieden, mit dest. Wasser gekocht, ausgewaschen, auf einer Glasplatte zusammengedrückt, getrocknet und analysiert:

0,2418 g Subst. gaben 0,0512 g Ag oder auf  $C_{24}H_{47}COOAg$   
gefunden 21,17% Ag  
berechnet 22,15% Ag.

Demnach dürfte die Säure als einheitlich zu betrachten sein.

Im Laboratorium der Naphthaproduktionsgesellschaft Gebr. Nobel, Baku. [A. 89.]

## Zur Theorie des Bleikammerprozesses.

VON WALTHER HEMPEL.

Entgegnung auf den Aufsatz von O. Wentzki.

(Eingeg. 8./6. 1914.)

In Angew. Chem. 27, I, 218—223 (1914) habe ich den Inhalt dreier Dissertationen, die in meinem Laboratorium ausgeführt worden sind, unter dem Titel: „Über den Kammerprozeß der Schwefelsäure,“ kurz zusammengefaßt.

Es war von Hering experimentell festgestellt worden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von Schwefelsäure größer ist, wenn  $SO_2$ ,  $H_2O$  und O mit  $N_2O_3$  (je nach der Temperatur dissoziiert in  $NO_2$  und  $NO$ ) zu-

<sup>536</sup>) D. R. P.-Anm. G. 37 742; Angew. Chem. 27, II, 62 (1914).

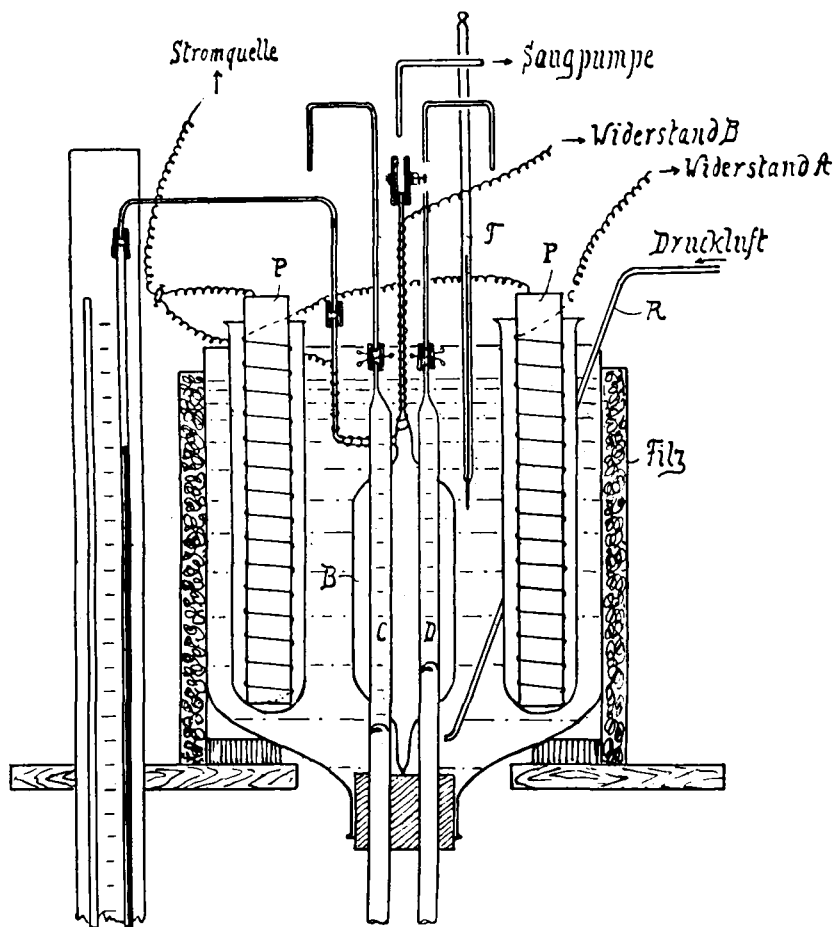
<sup>537</sup>) D. R. P.-Anm. K. 52 186; Angew. Chem. 26, II, 361 (1913).

<sup>538</sup>) D. R. P.-Anm. H. 58 346; Angew. Chem. 26, II, 581 (1913).

<sup>1</sup>) Über die Naphthensäuren und ihre Reaktion mit Eisenoxydul Chem.-Ztg. 36, 869—870 (1912).

sammentreffen, als dies der Fall ist, wenn man  $N_2O_4$  (teilweise dissoziiert in  $NO_2$ ) anwendet. Wir haben daraus geschlossen, daß man hierin einen Beweis dafür sehen könne, daß der Schwefelsäurebildungsprozeß nicht ein einfacher Oxydationsvorgang sein könne, daß man vielmehr mit Recht annimmt, daß sich Zwischenkörper bilden, bei denen  $N_2O_3$  eine Rolle spielt.

O. W e n t z k i glaubt (siehe Angew. Chem. 27, I, 312 [1914]), daß unseren Versuchen ein ganz grober Versuchsfehler anhaftet, indem er annimmt, wir hätten in den Reaktionsraum, in welchem  $SO_2$ ,  $H_2O$  und  $O$  mit den Oxyden des Stickstoffes zusammengebracht wurden, um aus der eintretenden Kontraktion auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu schließen, bei der Zuführung der  $N_2O_4$  diese mit Zimmertemperatur dazu gebracht. Selbstverständlich haben wir dies nicht getan, da bei irgendwelchen Gasmessungen natürlich möglichst vollständige Gleichheit der Temperatur die Grundbedingung ist, wenn Volumina ohne Umrechnung miteinander verglichen werden sollen.



In meinem Aufsatz ist dies allerdings nicht hervorgehoben worden, auch habe ich, um Raum zu sparen, die einzelnen Einrichtungen nicht mit allen Details zur Abbildung gebracht, sondern nur eine Zeichnung machen lassen, aus der die Hauptteile der Apparate sichtbar sind.

Die Figur zeigt den Abdruck des Originalskizzenes aus der Heringschen Dissertation. Man ersieht daraus, daß die Zuleitungsröhre des Reaktionsraumes B und ebenso die Verbindungscapillare nach dem Manometer mit einer Drahtwicklung versehen ist. Bei den Versuchen wurden diese Röhren auf etwas höherer Temperatur gehalten, als der Reaktionsraum besaß, um einerseits die Gase angewärmt in den Reaktionsraum treten zu lassen, andererseits zu vermeiden, daß sich während des Versuches in diesen Röhren Schwefelsäure abschied, die die Genauigkeit der Manometerablesungen beeinträchtigt hätte. Die Wentzkischen Einwendungen bestehen darum nicht mit Recht, da der Dissoziation der  $N_2O_4$  in  $NO_2$  bei Erhöhung der Temperatur Rechnung getragen ist. [A. 119.]

## Eine neue Betriebsgefahr.

(Mitteilung der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie.)

(Eingeg. 12./6. 1914.)

Ein nicht gewöhnliches Vorkommnis in einer chemischen Fabrik, das leicht zu einem schweren Unfall hätte Veranlassung geben können, verdient weiteren Kreisen der chemischen Industrie zur Warnung mitgeteilt zu werden.

In dem erwähnten Betriebe war bei der Herstellung einer schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffverbindung ein etwa 500 l fassendes Reaktionsgefäß, das wegen der chemischen Einwirkungen seines Inhaltes auf die Wandungen aus Gußeisen bestand, während des Fortdrückens der Schwefelalkali enthaltenden Lösung mittels Druckluft im Boden durchgebrochen. Sein Inhalt ergoß sich in den äußeren Dampfmantel, welcher standhielt, so daß kein größerer Schaden verursacht, insbesondere Personen nicht verletzt wurden. Die nach dem Abmontieren des Kessels vorgenommene nähere Untersuchung hatte ein überraschendes

Ergebnis. In dem halbkugelförmigen, 25 mm starken Gefäßboden wurden nebeneinander zwei ovale  $55 \times 35$  mm große Löcher vorgefunden, deren Ränder sorgfältig mit dem Meißel bearbeitet und an den Kanten gebrochen waren. In dem Dampfmantel aber lagen zwei zu diesen Löchern passende mächtige Kupfernieten; sie hatten offenbar, nachdem ihr innerer, über die gebrochene Kante übergreifender Wulst durch die mehrmonatige Benutzung des Kessels allmählich abgefressen worden, den Halt verloren und waren dann durch den nur 2 Atm. betragenden Druck beim Abdrücken der Charge einfach nach außen herausgedrückt worden. In der Gießerei, welche den Kessel angefertigt, waren also zwei große schadhafte Stellen im Gußeisen mit Kupfer ausgefüllt und der Kessel alsdann unter Verschweigung dieser Flickerei an die bestellende Firma abgeliefert worden. Bei der am Betriebsort ordnungsmäßig vorgenommenen Abnahmeprüfung war die geschickte ausgeführte Reparatur dem Auge des Sachverständigen entgangen, da sie unter dem üblichen schwarzen Graphitanstrich des Gußstückes verborgen lag, auch lieferte weder die Wasserdruckprobe, noch der Klang unter dem Schlag eines Hammers irgendwelche verdächtige Anzeichen.

Es bedarf nicht der Heranziehung weitabliegender Möglichkeiten, um sich vorzustellen, daß ein in der oben beschriebenen Weise mit ganz ungeeigneten Mitteln repariertes, geschwächtes Reaktionsgefäß, während es unter hohem Druck steht, gänzlich zertrümmert werden kann, daß hierbei Menschenleben vernichtet, Betriebsangestellte daraufhin ohne ihr Verschulden zur Rechenschaft gezogen, und die Aufsichtsbehörden vielleicht zu Maßnahmen veranlaßt werden, die der chemischen Industrie empfindliche Erschwerungen auferlegen. Gießereien, welche sich mit der Herstellung derartiger gußeiserner Gefäße befassen, sollten sich daher der hiermit verbundenen Verantwortung bewußt sein und Manipulationen zu verhindern wissen, deren Folgen sie in Unkenntnis der in Betracht kommenden chemischen Vorgänge überhaupt nicht zu übersehen vermögen. Die chemische Industrie aber, welche nun einmal für eine ganze Reihe chemischer Prozesse das Gußeisen als Baustoff nicht entbehren kann, wird gut tun, bei Vergebung ihrer Aufträge für derartige Kessel sich auch nach der durch den vorliegenden Fall angedeuteten Richtung die erforderlichen Garantien geben zu lassen und sich im übrigen bei der Abnahme durch eine verschärfte Kontrolle gegen Schaden zu sichern.

Ing. K. Müller, Frankfurt a. M.

[A. 127.]