

zweiten Verfahren von A. Gasser⁵³⁶) 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. Krieger⁵³⁷) und von Gebr. Hinselmann⁵³⁸) Erwähnung finden. Beim ersten werden die Abwässer durch Kohletrockentürme 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 habe¹), 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 ($C_{24}H_{47}OCO$)₂Ba durch Ausfällung mittels ca. $\frac{1}{10}$ -n. $BaCl_2$ hergestellt und analysiert:

0,1545 g Subst. gaben 0,02465 g Ba oder auf ($C_{24}H_{47}COO$)₂Ba
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-

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

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

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

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