

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 441—456

Aufsatzteil

21. Juli 1914

## Chemie und Technologie des Erdöls im Jahre 1913.

Von L. GURWITSCH, St. Petersburg.

(Eingeg. 25./5. 1914.)

### I. Erdöl.

Im Berichtsjahre sind keine neuen Arbeiten allgemeinen Charakters über das Erdöl selbst erschienen, mehrere dagegen, die sich mit einzelnen Erdölen befassen.

Ein interessantes Erdöl aus Raibl (Kärnten) beschreiben E. Donath und H. v. Hoefler<sup>1)</sup>. Das Öl zeigt scharf die Salkowskische Cholesterinreaktion, nicht ganz deutlich die Reaktion von Lieberman-Burckardt und steht in engstem Zusammenhange mit dem Raibler Fischschiefer. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Erdöl salbenartig, infolge eines hohen Gehalts an Paraffin (6,6% mit F. 53°). Geschmolzen bildet es ein rötlichgelbes Öl mit grüner Fluoreszenz, vom spez. Gew. 0,8905 bei 23°, und ergibt bei Destillation 5,15% bis 80°; 2,88% von 80—150°; 5,93% von 150—200° und 73,35% von 200—310°.

Eine eingehende Untersuchung von 8 rumänischen Erdölen veröffentlichte A. Scheller<sup>2)</sup>; es werden Daten mitgeteilt über spezifische Gewichte, Destillation, Paraffin-gehalt nach Holde (0,16—5,04% Paraffin mit F. 49,3 bis 53,6°), Gehalt an Hart- und Weichasphalten (Hartasphalt 0,01—0,15%, Weichasphalt 0,07—1,25%), Elementaranalyse (C 85,14—86,55%, H 10,23—13,66%, N 0,24 bis 0,31%, S 0,15—0,44%, O 0,29—2,79 (?%)), Heizwerte (ober. 10 480—10 819, unt. 9798—10 117 Cal.), J.-Zahlen (1,7—8,8), Säurezahlen (0,007—0,34% SO<sub>3</sub>), Carbüengehalt (18,5—72%), spezifische Zähigkeit und innere Reibung bei 20° (0,0435—0,219 02) und spezifische Wärme (0,4625—0,4729). Diese Daten zeigen einen ziemlich weitgehenden Parallelismus zwischen Gehalt an Hart- und an Weichasphalt, auch zwischen Carbüengehalt und Jodzahlen. Möglicherweise auf einer Zufälligkeit beruht die immerhin interessante Tatsache, daß von 8 von Scheller untersuchten Erdölen alle 4 paraffinreichen (3,18—5,04% Paraffin) sehr kleine (0,007—0,07% SO<sub>3</sub>), alle 4 paraffinarmen (0,16—0,76% Paraffin) dagegen hohe (0,17 bis 0,34% SO<sub>3</sub>) Säurezahlen aufweisen.

Eine Analyse des paraffinreichen (4,13% Paraffin) Erdöls aus Arbanask (Rumänien) wird von J. Rosenfeld<sup>3)</sup> mitgeteilt; es hat das spez. Gew. 0,829 und ergibt 2% Leichtbenzin (bis 100°; spez. Gew. 0,725), 7,5% Schwerbenzin (bis 150°; spez. Gew. 0,754) und 49% Kerosin (150—280°; spez. Gew. 0,806).

V. Herr<sup>4)</sup> untersuchte ein Erdöl aus dem jüngst erschlossenen russischen Naphthagebiet — dem um den Fluß Emba (nördlich vom Kaspischen Meer). Das Öl (aus dem Felde Dos-Ssor) hat spez. Gew. 0,8614, Viscosität E<sub>50</sub> = 1,4, besitzt ein sehr schwaches Drehungsvermögen, enthält nur 0,02% Paraffin (nach Holde) und zeigt mit Methylal eine Kondensationszahl = 25. Bei der Destillation wurde gewonnen: 5,3% Rohbenzin 0,7552 und 4,5% Schmieröl E<sub>50</sub> = 4,4, F. nach M.-P. 205°; der Rückstand hatte spez. Gew. 0,9055, E<sub>100</sub> = 3,2 und Schmelzpunkt in offenem Tiegel 275°. Die Benzinfraktion ist arm an aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Ein von Charitschkoff<sup>5)</sup> untersuchtes Erdöl von Schirwan (Maikop) hatte spez. Gew. 0,855 und ergab bei Destillation: 5,12% bis 100°, 15,2% von 100—150°,

29,0% von 150—200°; aus dem Rückstande wurden mit Dampf und Vakuum 13,98% Maschinen- und 15,17% Zylinderöl gewonnen.

Eine Analyse von drei Mustern Erdöl aus Marokko findet sich in der Chem. Revue<sup>6)</sup>:

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
spez. Gew. . . . .	0,853	0,874	0,876
Flammpunkt . . . . .	78°	114°	120°
Destillation: bis 150° . . . . .	7%	—	—
150—300° . . . . .	70%	47%	43%
über 300° bei 15 mm Hg . . . . .	23%	40%	53%

E. Czako<sup>7)</sup> teilt in seiner ausgezeichneten Dissertation Analysen einiger Erdgase mit:

	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>	He
Pechelbronn . . . . .	0	0	0,40	0,50	0	Sp.	76,58	16,18	6,36	0,006
„ . . . . .	0	0,26	0,62	0,46	0	0	96,17	0	2,49	0
„ . . . . .	Sp.	47,75	0	0,10	0	0	5,65	0	46,17	0,38
Neuengamme . . . . .	0	0	0	0	0	0	95,4	1,26	3,32	0,014
Wels . . . . .	0	0	0,2	2,6	0	0	86,5	0	10,7	0,009
Kissármás . . . . .	0	0	0	0,15	0	0	99,12	0	0,73	0,001

Alle diese Gase erwiesen sich außerdem emanationshaltig.

W. Philipps<sup>8)</sup> hat für verschiedene Erdgase aus Clay Country (Texas) folgende Zusammensetzung festgestellt:

CO <sub>2</sub> . . . . .	0,2—0,3%
schwere C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> . . . . .	0,3—5,5%
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	5,5—12,5%
CH <sub>4</sub> . . . . .	47,2—55,9%
H <sub>2</sub> . . . . .	0,8—1,0%
CO . . . . .	bis 0,3%
O <sub>2</sub> . . . . .	0,2—0,4%
N <sub>2</sub> . . . . .	36,8—38,6%

Eine Gasprobe bestand nur aus Methan (56,8%) und Stickstoff (43,2%).

Die Weltproduktion an Erdöl und die Beteiligung verschiedener Länder daran ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

	1912 t	1918 t	% der Welt- produktion
N.-Amer. Ver. St. . . . .	29 664 000	32 357 000	63,6
Rußland . . . . .	9 263 000	9 258 000	18,2
Mexiko . . . . .	2 100 000	3 003 000	5,9
Rumänien . . . . .	1 807 000	1 871 000	3,7
Holländ. Indien . . . . .	1 520 000	1 536 000	3,0
Galizien . . . . .	1 181 000	1 089 000	2,1
Britisch-Indien . . . . .	900 000	1 001 000	2,0
Japan . . . . .	250 000	250 000	0,5
Deutschland . . . . .	140 000	120 000	0,25
Verschiedene Länder . . . . .	275 000	350 000	0,7
	47 100 000	50 836 000	

### II. Chemie und Physik der Erdsalze.

N. Zelinsky<sup>9)</sup> behandelte in Fortsetzung seiner früheren Arbeiten über Dehydrogenisation der Naphthene, die zwischen 100—100,5 resp. 102—104° siedenden Fraktionen des Balachanschen Erdöls mit Platin bei 300°; es wurden dabei ca. 50% Wasserstoff abgespalten und ein Gemisch von Toluol und einem Kohlenwasserstoff C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> erhalten, welcher das spez. Gew. 0,7488° und den Brechungsindex 1,4101 aufweist und bei 101—101,5° (747 mm Hg) siedet: ein Derivat des Penta- oder möglicherweise des

<sup>1)</sup> Petroleum 8, 1493; Angew. Chem. 26, II, 697 (1913).

<sup>2)</sup> Petroleum 8, 731; Angew. Chem. 26, II, 367 (1913).

<sup>3)</sup> Monit. petr. 1913, 759.

<sup>4)</sup> Njeftjanoe Djele 1913, Nr. 3.

<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. 1913, 986; Angew. Chem. 26, II, 698 (1913).

<sup>6)</sup> 1913, 119.

<sup>7)</sup> E. Czako, Beiträge zur Kenntnis natürlicher Gasausströmungen, Karlsruhe 1913.

<sup>8)</sup> Petroleum 8, 1004.

Tetramethylenringes. Zur Ausscheidung des Toluols aus diesem Gemisch, wie überhaupt zur Trennung der aromatischen Kohlenwasserstoffe von Naphthenen, empfiehlt Zelinsky statt rauchender nur hochkonzentrierte Schwefelsäure (1 Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,84 + 2 Vol. Oleum mit 7%  $\text{SO}_3$ ) anzuwenden, da diese die Polymethylenringe nicht angreift. Zelinsky hat auch die Möglichkeit der Dehydrogenisation am Heptamethylen untersucht und gefunden, daß dieser Ring, ebenso wie der fünfgliedrige, sich unter angegebenen Umständen nicht dehydrogenisieren läßt, so daß die Reaktion der Wasserstoffabspaltung unter Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen für den Hexamethylenring spezifisch zu sein scheint. Dasselbe gilt auch<sup>9)</sup> für die Carboxylderivate der Polymethylene, die Naphthensäuren: durch Behandlung mit Palladium bei 300° unter verringertem Drucke (20–25 mm Hg) lassen sich nur die Hexa-, nicht aber die Pentamethylen-carbonsäuren dehydrogenisieren und somit in Säuren der Benzoesäure-reihe überführen.

E. Tausz und N. v. Putnok<sup>11)</sup> finden, daß Hexamethylen noch in 1%iger Lösung in Hexan nach Sabatiers Methode zu Benzol dehydrogenisiert wird, nicht aber mittels des nach Zelinsky hergestellten Palladiums. Durch spezielle Herstellungsweise kann das Palladium in einer 8 mal aktiveren Form als nach Zelinsky gewonnen werden; in dieser Form aber wirkt es (bei 300°) auch auf Hexan ein, welches unter Abspaltung von Wasserstoff zu Hexylen übergeführt wird. Kleine Mengen von Hexamethylen können daher in Gemischen durch Wasserstoffabspaltung allein nicht, sondern nur durch gleichzeitige Benzolbildung nachgewiesen werden.

Die Reaktion der Bildung von Quecksilberverbindungen ist bekanntlich von Engler zur Ausscheidung von Olefinen aus Kohlenwasserstoffgemischen und systematischen Untersuchung der Erdölfractionen benutzt worden. Wie nun E. Tausz mitteilt<sup>12)</sup>, werden unlösliche Quecksilberverbindungen im allgemeinen von Olefinen gebildet, die durch Wasserabspaltung aus Alkoholen erhalten werden können, nicht aber von solchen, die bei der Polymerisation von Olefinen entstehen; nicht befähigt zur Bildung von Quecksilberverbindungen sind auch Stilben, Methyl- und Dimethylstyrole, wohl aber Methyl-, Dimethyl- und Tetramethylbutadiene, Tetrahydrobenzol, Tetrahydrotoluol, auch einige Terpene und Sesquiterpene.

Wie vorsichtig man bei Beurteilung der bei der Untersuchung von komplizierten Gemischen erhaltenen Resultate sein muß, zeigt ein neuer interessanter, von Kishner beobachteter<sup>13)</sup> Fall der chemischen Induktion. Das 2, 6-Dimethyloctan wird an und für sich von 3%iger Permanganatlösung nach 3 stündigem Kochen so gut wie gar nicht angegriffen; im Gemische mit Menthen ließ es sich aber bis zu 50% oxydieren, obwohl noch ein großer Teil von Menthen unangegriffen geblieben war, so daß die Zusammensetzung des Gemisches sich nach der Oxydation nur wenig verändert hatte. Propan und Trimethylen lassen sich dagegen nach S. Namjetkin<sup>14)</sup> von Äthylen und Methyläthylen durch Behandlung mit Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ scheiden.

Einen neuen Fall der Bildung eines konstant siedenden Gemisches auf dem Gebiete der Erdölkohlenwasserstoffe beschrieben N. Zelinski und Alexandrow<sup>15)</sup>: es ist das äquimolekulare Gemisch von Benzol und Hexamethylen, welches unter ziemlich bedeutender Temperaturerniedrigung (–4,1°) entsteht und bei 77,4–77,6° restlos überdestilliert.

Neue Versuche über die Einwirkung von Salpetersäure auf Schmierölkohlenwasserstoffe beschreibt J. Marcusson<sup>16)</sup>. Das aus einem russischen Maschinenöl durch Behandlung mit Formalin und Schwefelsäure von aromatischen und cyclischen ungesättigten Verbindungen befreite Pro-

dukt (mit Jodzahl gleich nahezu Null) ergab bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure bei –10° noch 24,4% charakteristischer Dinitroverbindungen, woraus Marcusson den Schluß zieht, daß Polynaphthene sich unter angegebenen Bedingungen nitrieren lassen. Das ganz farblose Paraffinöl reagiert dagegen mit rauchender  $\text{HNO}_3$  bei –10° so gut wie gar nicht; beim Erwärmen dieses Öles mit gleichem Teil rauchender Salpetersäure auf siedendem Wasserbade wurde nach 6 Stunden unter reichlicher Entwicklung von Stickoxyden ein gelbbraunes, zähes Öl, mit Geruch von aromatischen Nitroverbindungen, in Ausbeute von 60% auf ursprüngliches Öl gerechnet, gebildet. Es scheint hier somit gleichzeitig eine Oxydation von Naphthenen (resp. Polynaphthenen) und Nitrierung stattgefunden zu haben.

Nitroderivate aus Maschinenöl sind auch von K. Charritschkoff durch Behandlung desselben mit Salpetersäure 1,50 bei mäßigem Erwärmen erhalten worden; sie lösen sich gut in Benzol, Alkohol und Äther, dagegen nur wenig in Benzin. Durch Auflösen in Alkohol und fraktioniertes Fällen mit Wasser lassen sich in Fraktionen von verschiedenen (aber nur undeutlichen) Schmelzpunkten scheiden. Diese Nitroverbindungen haben einen schwach sauren Charakter, lösen sich in Ätzalkalien und Alkalicarbonaten, bilden unlösliche Salze mit Erdalkalien und Schwermetallen.

Beim Kochen des rumänischen Kerosins mit Schwefel beobachtete A. Guiselin<sup>18)</sup>, neben Schwefelwasserstoffentwicklung, eine ziemlich reichliche Bildung von Wasser; die Frage, ob diese wirklich und eventuell auf welche Weise mit der Einwirkung von Schwefel verknüpft ist, wurde leider unberücksichtigt gelassen.

J. Marcusson<sup>19)</sup> untersuchte die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf weißes Paraffinöl allein oder in Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff; es entsteht dabei zuerst eine Doppelverbindung, dann findet ein stärkerer Eingriff Platz; als Reaktionsprodukt wurde nach 14 stündigem Schütteln bei 25° neben etwa 10% einer benzinunlöslichen, zähen, braunen Masse ein Öl erhalten, welches gegenüber dem ursprünglichen eine starke Abnahme von spezifischem Gewicht, Viscosität, Brechungsindex und besonders Drehungsvermögen aufwies. In Benzinlösung geht die Reaktion sehr träge vor sich, wahrscheinlich infolge der Schwerlöslichkeit der intermediär entstehenden Doppelverbindung. Auch festes Paraffin reagiert zum Teil mit Aluminiumchlorid in  $\text{CS}_2$ -Lösung, wie Marcusson meint, möglicherweise infolge eines Gehalts an festen Polymethylenen.

Nach A. Nastjukow und N. Garin<sup>20)</sup> gehen Hexamethylen und Methylhexamethylen allein für sich in keine Reaktion mit Aluminiumchlorid ein, wohl aber mit Aluminiumchlorid und Trioxymethylen; es entstehen beim Erwärmen auf dem Wasserbade harte Produkte, welche durch Wasser zu einem Gemische cyclischer ungesättigter Verbindungen zersetzt werden. Mit Hexan findet diese Reaktion nicht statt.

H. Kantorowicz<sup>21)</sup> beschreibt schmelzbare, in Terpentin und einigen anderen Lösungsmitteln lösliche Formolite, die er aus rumänischem Kerosin resp. dem Schwefligsäureextrakte des letzteren gewonnen hat; diese Formolite sind hart, sehr widerstandsfähig gegen konz. Schwefel- und Salzsäure, haben das Aussehen von natürlichen Harzen, sind auch wie diese in geschmolzenem Zustande fadenziehend. Die Bildung solcher Formolite hat auch A. Scheller beobachtet<sup>22)</sup>.

D. Gadaskin und E. Sawerschinskaja<sup>23)</sup> stellten aus Kerosinsäuren des Balachanyschen Erdöls Amide her, aus denen sie dann durch wiederholte Krystallisation, wie es scheint, ziemlich reine Körper isolierten,

9) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1913, 52.

10) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 5, 56.

11) Chem.-Ztg. 1913, 334.

12) Chem.-Ztg. 1913, 1023.

13) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1913, 1788.

14) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 5, 1423.

15) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1913, 327.

16) Chem.-Ztg. 1913, 533 u. 551; Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1913, 301.

17) Chem.-Ztg. 1913, 869; Angew. Chem. 26, II, 613 (1913).

18) Monit. roumain 1913, 436.

19) Chem.-Ztg. 1913, 552.

20) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1913, 1088.

21) Chem.-Ztg. 1913, 1566.

22) Chem.-Ztg. 1914, 65.

23) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1913, 377.

nämlich zwei isomere Octonaphthencarbonsäureamide vom F. 119—121,5° resp. 137—138,5° und zwei Heptanaphthencarbonsäureamide vom F. 116—118,5 und 122—123,5°.

F. Schwarz und J. Marcusson<sup>24)</sup> zerlegten ein aus russischem Maschinenöl mittels Aceton und Ricinusöl ausgeschiedenes, fadenziehendes Weichharz, durch zweimalige Behandlung mit Floridin und Ausziehen mit Benzin in ein festes Harz (ca. 15%) und ein dickes Öl (ca. 85%) mit spez. Gew. 1,005, Viscosität  $E_{50} = 23,5$  und Brechungs-exponent 1,5755.

F. Thiele<sup>25)</sup> erhielt aus einem Asphalt aus Beaumont-erdöl durch Verschmelzen mit Ätzkali eine fast schwarze Lösung, die sich bei Behandlung mit Chlor nahezu vollständig entfärben ließ und einen weißen, zu einer gelben harzartigen Masse eintrocknenden Niederschlag absetzte. Derselbe Autor untersuchte einen bei der Schwefelsäurebehandlung des Oklahomarohöls abfallendes Säureteer; nach Auswaschen mit Wasser und Soda wurde ein schwarzer, harter Asphalt erhalten, welcher bei Dampfdestillation ca. 50% Öl vom spez. Gew. 0,865 von ausgesprochen ungesättigtem Charakter ergab; durch Abkühlen dieses Öles bis 0° wurden daraus ca. 3% eines festen, wachsartigen Körpers mit F. 51° erhalten; Thiele spricht diesen Körper als einen ungesättigten Kohlenwasserstoff an, ohne allerdings dafür Belege zu bringen. Aus dem Destillationsrückstande ließ sich mit Essigsäureanhydrid in ziemlich großer Ausbeute ein gelbes Harz extrahieren.

W. Ogrodzinski und St. v. Pila<sup>26)</sup> haben nach der Gefrierpunktmethode (in Benzollösung) die mittleren Molekulargewichte verschiedener Fraktionen des Boryslawer Benzins bestimmt und folgende Werte erhalten:

Siedetemp. der Fraktion	Spez. Gew.	Mol.-Gew.	Verdampfungs-wärme
50°	0,652	82,7	81,14
100°	0,747	101,8	75,93
150°	0,776	126,0	69,98
200°	0,7988	150	64,95
250°	0,8229	184,2	59,49

Von diesen Werten der Molekulargewichte ausgehend, berechneten die genannten Vff. die Verdampfungswerte der entsprechenden Fraktionen nach der Troutonschen Formel;  $K$  gleich 20,5 gesetzt, erhielten sie die in der letzten Kolonne der Tabelle vermerkten Werte. Man ersieht aus diesen Zahlen, daß die ersten, am leichtesten siedenden Benzinfraktionen die stärkste Abkühlung erfordern, und zwar nicht nur, weil sie die niedrigsten Siedetemperaturen, sondern auch weil sie die größten Werte der Verdampfungswärme besitzen.

Eine ganze Reihe von Bestimmungen der spezifischen Wärme verschiedener Erdölestillate nach der Eiscalorimetermethode ist von N. Karawajew<sup>27)</sup> ausgeführt worden. Es sind dabei für verschiedene Destillate wesentlich die gleichen Werte gefunden worden, so bei 100°: Kerosin —0,480, Solaröl —0,482, Maschinenöl —0,483, Zylinderöl —0,484. Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur ergibt sich für alle untersuchten Produkte durch die Formel:  $C_t = 0,48 + 0,00077(t - 100)$ .

Eine kleine Abnahme der spezifischen Wärme in aufsteigender Reihe der Destillate ist dagegen von A. Scheller und Gheorghiu<sup>28)</sup> an rumänischen Produkten gefunden worden, nämlich: Schwerbenzin —0,4679, Kerosin 0,4652, Gasöl —0,4619, leichtes Spindelöl 0,4597, schweres Spindelöl —0,4567.

Interessante Versuche über den Zündpunkt verschiedener Produkte, d. h. die Temperatur, bei welcher die Selbstentzündung ohne Annäherung einer Flamme stattfindet, hat H. Holm<sup>29)</sup> ausgeführt; es hat sich erwiesen, daß der Zündpunkt im allgemeinen mit Zunahme der Molekulargröße abnimmt: der Zündpunkt von Methan wurde zu ca. 600°, von Benzin —415°, Maschinenöl —380° be-

funden; andererseits besitzen die aromatischen Kohlenwasserstoffe einen bedeutend höheren Zündpunkt als solche mit offener Kette.

Nach Versuchen von Guiselin<sup>30)</sup> lösen gewisse schwere Mineralöle bei 20° und 760 mm Druck bis 25 Gew.-% Schwefligsäuregas, also ca. 2,5 mal mehr als Wasser. Die Lösungen sollen ohne Wirkung auf Metalle sein.

Derselbe Autor berichtet<sup>31)</sup> über einen Fall, wo ein gereinigtes rumänisches Kerosin mit Farbe gleich 0,0003%  $K_2Cr_2O_7$ , nach längerem Aufbewahren in einem verzinnnten Eisenblechbiden bedeutend dunkler wurde (0,005%  $K_2Cr_2O_7$ ) dann aber durch 10 Minuten lange Belichtung mit Sonnenlicht sich bis zur ursprünglichen Farbe wieder aufbleichen ließ. Der Vf. glaubt, daß die Verfärbung des Kerosins beim Aufbewahren durch allmähliche Auflösung der mitgerissenen Asphaltteilchen zustande kommt; durch Belichtung sollen dann diese wiederum ausgefällt werden.

### III. Untersuchungsmethoden.

Eine einfache Vorrichtung zum Destillieren unter Normaldruck, unabhängig vom herrschenden Atmosphärendruck, beschreibt A. Scheller<sup>32)</sup>.

A. Guiselin teilt<sup>33)</sup> mit die — übrigens nicht neuen — Resultate seiner Versuche über den Einfluß der Form und der Lage der Thermometerkugel innerhalb des Destillierkolbens auf den Gang der Fraktionierung.

D. Holde<sup>34)</sup> bedient sich zur Unterscheidung von Leuchtpetroleum und sogenanntem Lackbenzin des Umstandes, daß der Temperaturunterschied (beim Siedebeginn) der flüssigen und der dampfförmigen Phasen bei den ersteren 30—45°, bei den letzteren aber nur 5—14° beträgt. Das sogenannte Sicherheitsleuchtöl, welches aus engeren Fraktionen als die gewöhnlichen Leuchtpetroleumsorten besteht, verhält sich allerdings gleich den Lackbenzinen, läßt sich aber von diesem durch den Löslichkeitsgrad in Alkohol unterscheiden; alle von Holde untersuchten Lackbenzine (amerikanische, galizische und aus Borneo) sind nämlich in 3 Vol. 96%igen Alkohols ganz klar löslich, das Sicherheitsleuchtöl, wie auch alle anderen Kerosine geben dabei eine Trübung und scheiden sich zum Teil aus.

J. Allen und A. Crossfield<sup>35)</sup> schlagen vor, den Ölbehälter des Martens-Penskyschen Flammpunktsprüfers mit einem äußeren ringförmigen Gefäß zu versehen; dieses Gefäß kommuniziert mit dem Ölbehälter durch ein Loch, welches an der Höhe der oberen Niveaumark angebracht ist, und dient zur Aufnahme der diese Marke beim Erhitzen übersteigenden Ölmenge.

P. Heichen beschreibt<sup>36)</sup> ausführlich eine Methode zur Messung der Zähigkeit speziell in Anwendung auf Leuchtöle und teilt die damit erhaltenen Zahlen für eine Reihe von Leuchtölen verschiedener Provenienz mit.

Das Multiviscosimeter von J. Kurzman<sup>37)</sup> enthält leicht auswechselbare Capillaren und erlaubt eine schnelle Bestimmung der Zähigkeit von Ölen verschiedenen Viscositätsgrades.

W. Meißner<sup>38)</sup> und W. Higgins<sup>39)</sup> befaßten sich mit Vergleich der Angaben des Redwoodschen Viscosimeters und des Englerschen. Nach Meißner verhalten sich die Redwoodgrade (also Ausflußzeiten dividiert durch Ausflußzeit von Wasser bei 20°) zu den Englergraden: bei 20° gemessen und für Viscositäten  $E_{20} = 2$  bis 49, wie 1,05—1,11 zu 1, bei 50° und für Viscositäten  $E_{50} = 4,8$ —32,5, wie 1,15—1,18 zu 1. Nach Higgins verhält sich die Ausflußzeit im Redwood zur Ausflußzeit im Engler durchschnittlich wie 1,8 : 1. Die innere Reibung läßt sich aus

<sup>30)</sup> Mat. grasses 1913, 3144.

<sup>31)</sup> Mat. grasses 1913, 3174.

<sup>32)</sup> Chem.-Ztg. 1913, 917.

<sup>33)</sup> Mat. grasses 1913, 3199.

<sup>34)</sup> Petroleum 8, 1186; Chem.-Ztg. 1913, 414 u. 611; Angew. Chem. 26, II, 666 (1913).

<sup>35)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1913, 908.

<sup>36)</sup> Petroleum 8, 653; Angew. Chem. 26, II, 358 (1913).

<sup>37)</sup> Chem.-Ztg. 1913, 234.

<sup>38)</sup> Chem. Revue 1913, 123; Angew. Chem. 26, II, 707 (1913).

<sup>39)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 1913, 563; Angew. Chem. 26, II 709 (1913).

<sup>24)</sup> Angew. Chem. 26, II, 385 (1913).

<sup>25)</sup> Chem.-Ztg. 1913, 841; Angew. Chem. 26, II, 666 (1913).

<sup>26)</sup> Petroleum 8, 1181; Angew. Chem. 26, II, 709 (1913).

<sup>27)</sup> Neftjanoje Djelo 1913, Nr. 13.

<sup>28)</sup> Petroleum 8, 533; Angew. Chem. 26, II, 260 (1913).

<sup>29)</sup> Angew. Chem. 26, II, 273 (1913).

der Ausflußzeit von Redwood ( $T_R$ ) durch folgende Formel berechnen (wo  $d$  spez. Gew.):

$$\eta = \left( 0,00260 T_R - \frac{1,715}{T_R} \right) \cdot d.$$

Der Vergleich des Englerschen Viscosimeters mit dem sogenannten Ixomètre (oder „Fluidimètre“) von Barbey bildete den Gegenstand einer Arbeit von Ch. B a h e u x<sup>40</sup>). Der Umstand, daß zwei Öle von gleicher Englerviscosität im allgemeinen verschiedene Fluiditäten nach Barbey zeigen, wird vom Vf. dadurch erklärt, daß im Barbey-Apparat „infolge des langen Weges in einer langen und engen, dazu noch 2 mal unter rechtem Winkel gebogener Röhre der Reibungskoeffizient (an das Metall-L. G.) des Öles mitspielt . . . , während im Englerschen Apparat mit dem kurzen Ausflußrohr dieser Koeffizient kaum zum Vorschein kommt“. Diese Erklärung muß beim gegenwärtigen Stande unseres Wissens über die innere und äußere Reibung durchaus verworfen werden, und die Tatsache, daß zwei Öle gleicher Englerviscosität verschiedene Barbeyfluiditäten aufweisen, kann nur durch die Verschiedenheit ihrer spezifischen Gewichte bedingt sein; schaltet man diesen Faktor aus, so fällt auch die Verschiedenheit fort.

E. S c h u l z<sup>41</sup>) bedient sich zur Adsorption von Schwefeldioxyd bei der Schwefelbestimmung nach Engler-Heusler einer genau neutralisierten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd; die gebildete Schwefelsäure kann dann direkt abtitriert werden.

S. S a d t l e r<sup>42</sup>) empfiehlt die Methode von M. C r o s s zur direkten Bestimmung von Sauerstoff in Erdöl und Erdölprodukten. Das Öl wird (am besten in einem Quarzrohr) im Wasserstoffstrom erhitzt und die Dämpfe über glühende Eisenwolle geleitet, wobei der gesamte Sauerstoff zu Wasserdampf verwandelt wird. Das Verfahren verdient um so mehr Beachtung, als die bisherigen Angaben über den Sauerstoffgehalt von Erdölen und Erdölprodukten äußerst mangelhaft und zum größten Teil unzuverlässig sind.

Wie G r a e f e gefunden hat<sup>43</sup>), kann die Ausscheidung von Weichasphalt nach der Äther-Alkoholmethode durch Zusatz einiger Tropfen einer ätherischen Lösung von Eisenchlorid und einiger Tropfen einer alkohollöslichen Ammoniaklösung beschleunigt werden; der Asphalt kann dann mittels Benzol vom Eisenhydroxyd befreit werden.

L. A l l e n<sup>44</sup>) macht darauf aufmerksam, daß der mit Normalbenzin gefällte Hartasphalt manchmal Paraffin enthält und von diesem durch Auskochen mit Alkohol befreit werden muß.

F. S c h w a r z und J. M a r c u s s o n<sup>45</sup>) schlagen vor, bei der Bestimmung der Teerzahl nach Kissling das Öl nur bis 120° (und nicht 150°) zu erhitzen, um die Koksbildung auf Minimum zu reduzieren und dadurch die lästige Emulsionsbildung bei nachfolgender Behandlung zu vermeiden. Auch soll der alkalische Auszug vor dem Ansäuern mit Benzin vollständig entölt werden.

Demgegenüber bemerkt H. K a n t o r o w i c z<sup>46</sup>), daß die Behandlung des alkalischen Auszuges mit Benzin nicht angängig sei, weil sich dabei neben Öl noch eine teerige Substanz extrahieren ließe.

In einem längeren Aufsätze sucht H. K a n t o r o w i c z<sup>47</sup>) nachzuweisen, daß der Essigester sich zur Fällung und Bestimmung von Asphalt besser als das Normalbenzin und das Alkohol-Äthergemisch eigne. Auf die im Anschluß daran entstandene Polemik mit D. H o l d e<sup>48</sup>) sei hier hingewiesen.

F. S c h w a r z und H. v. H u b e r<sup>49</sup>) bedienen sich zur Paraffinbestimmung des wasserhaltigen Butanons (spez.

Gew. 0,812); im Gegensatz zu Äther-Alkohol werden dabei auch die Weichparaffine ausgefällt, so daß eine zweite Behandlung hier nicht nötig ist. Die Fällung geschieht bei -20°, mit möglichst kleinen Mengen Butanon, das Auswaschen nicht über -15°.

H. K a n t o r o w i c z<sup>50</sup>) schlägt vor, den Paraffin- und Ceresingehalt von Erdölen auf folgende Weise zu bestimmen: aus dem nach Abtreiben der bis 300° siedenden Fraktionen zurückbleibenden Rückstände wird zuerst der Asphalt mittels Äthylacetat ausgeschieden, dann das Paraffin bei -20° mit Propylacetat gefällt; das Paraffin wird dabei ölfrei, aber tiefbraun gefärbt erhalten.

Da bei der üblichen Paraffinbestimmung ein bedeutender Teil des Paraffins bei der Destillation Zersetzung erleidet, treibt A. S c h e l l e r<sup>51</sup>) nur die leichten, bis 250° siedenden Fraktionen ab, behandelt den in Benzin gelösten Rückstand mit rauchender Schwefelsäure, neutralisiert und bestimmt das Paraffin nach Abtreiben des Benzins nach H o l d e. Auf diese Weise erhält man stets größere Mengen Paraffin — der Unterschied beträgt bis 2%! —, als wenn man das Öl, wie üblich, bis auf Koks destilliert. Es wäre aber noch zu untersuchen, wie sich die Schmelzpunkte der ausgeschiedenen Paraffine in beiden Fällen verhalten, ob nämlich das ohne vorhergehende Destillation gefällte Paraffin nicht auch gewisse kolloidale, resp. ölige Anteile enthalte. Andererseits ist nicht zu vergessen, daß auch bei dieser Arbeitsweise ein Teil von Paraffin bei der Behandlung mit Schwefelsäure von dieser aufgenommen wird und für die Bestimmung verloren geht; es wäre daher wohl besser, die asphaltartigen und harzigen Bestandteile nicht mit Schwefelsäure, sondern mittels Floridin o. dgl. auszuschleiden.

Nach F. S c h w a r z<sup>52</sup>) läßt sich das Erdölpech vom Steinkohlenteer und Naturasphalt auf die Weise unterscheiden, daß man es bei 160—180° mit konz. Schwefelsäure behandelt, dann mit Knochenkohle verreibt und mit Benzin extrahiert; aus Erdölpechen gewinnt man dabei 6—36, meist 15—30% öligen Extrakts, aus Naturasphalten 1—16, meist 3—8%, aus Steinkohlenteerpechen nur 0,1 bis 0,2%.

H. K a n t o r o w i c z<sup>53</sup>) bedient sich auch zur Untersuchung von Pechen und Asphalten des Äthylacetats; durch erschöpfende Extraktion damit lassen sich ölige und harzige Bestandteile herauslösen; der Hartasphalt wird dann von mineralischen Bestandteilen mittels Benzol befreit. Aus Naturasphalt sind auf diese Weise 52%, aus einem Erdöl-goudron nur 20% Hartasphalt erhalten.

H. L o e b e l<sup>54</sup>) unterwirft einer Kritik das Marcussonsche Acetonverfahren zur Bestimmung von Seifengehalt in Konsistenzfetten (dessen Priorität er übrigens für sich beansprucht); das Verfahren soll nämlich nur für Fette aus Kalkseifen und wenig viscosen Ölen, nicht aber für solche aus viscosen Ölen und Natronseifen sich eignen, da aus letzteren das Öl sich nur sehr unvollständig extrahieren läßt und andererseits ein Teil von Natronseifen mitaufgelöst wird. Demgegenüber weist M a r c u s s o n<sup>55</sup>) nach, daß man mittels siedenden Acetons und bei bestimmter Arbeitsweise auch zähflüssige Öle extrahieren kann, und daß die Löslichkeit von Natronseifen sich auf ein Minimum reduzieren läßt, falls man zu Aceton Chlorcalcium zusetzt.

Eine von O. J a n k e<sup>56</sup>) vorgeschlagene Abänderung des Schmelzpunktbestimmungsapparats von [U b b e l o h d e wird von diesem abfällig beurteilt<sup>57</sup>).

Der von H. M a h r<sup>58</sup>) konstruierte Schmelzpunktbestimmungsapparat für Konsistenzfette scheint keine Vorteile dem Ubbelohdeschen gegenüber zu bieten.

Einen neuen Apparat zur Bestimmung des Schmelz-

<sup>40</sup>) Mat. grasses 1913, 3231.

<sup>41</sup>) Petroleum 8, 585; Angew. Chem. 26, II, 260 (1913).

<sup>42</sup>) J. Ind. Eng. Chem. 1913, 393; Angew. Chem. 26, II, 594 (1913).

<sup>43</sup>) Angew. Chem. 26, II, 527 (1913).

<sup>44</sup>) Chem. Revue 1913, 192; Angew. Chem. 26, II, 698 (1913).

<sup>45</sup>) Angew. Chem. 26, II, 385 (1913).

<sup>46</sup>) Angew. Chem. 26, II, 432 (1913).

<sup>47</sup>) Chem.-Ztg. 1913, 1394.

<sup>48</sup>) Chem.-Ztg. 1914, Nr. 22 ff.

<sup>49</sup>) Chem. Revue 1913, 242; Angew. Chem. 26, II, 698 (1913).

<sup>50</sup>) Chem.-Ztg. 1913, 1438, 1565.

<sup>51</sup>) Petroleum 8, 905; Angew. Chem. 26, 468 (1913).

<sup>52</sup>) Chem. Revue 1913, 29; Angew. Chem. 26, II, 291 (1913).

<sup>53</sup>) Chem.-Ztg. 1913, 1565.

<sup>54</sup>) Seifensiederztg. 1913, 359.

<sup>55</sup>) Seifensiederztg. 1913, 1417; Angew. Chem. 26, II, 452 (1913).

<sup>56</sup>) Seifensiederztg. 1913, 53 ff.; Angew. Chem. 26, II, 308 (1913).

<sup>57</sup>) Seifensiederztg. 1913, 1416 ff.

<sup>58</sup>) J. Ind. Eng. Chem. 1913, 674.

punktes von Pechen, Asphalten u. dgl. beschreibt A. D j e r r e g a a r d<sup>59)</sup>.

C. W a t e r s<sup>60)</sup> bespricht eingehend die Bedingungen, welche bei der Bestimmung der Verdampfbarkeit von Mineralölen beobachtet werden müssen.

E. M e r r i a m und J. B i r c h l y<sup>61)</sup> haben sich mit der Untersuchung der das Erdöl begleitenden Gase befaßt und folgende Methode dafür ausgearbeitet. 100 ccm Gas werden während 3 Minuten in einer Hempelschen Bürette mit 1 ccm Leuchtpetroleum geschüttelt; die Volumabnahme des Gases betrage dabei A ccm; dann wird dasselbe Petroleum mit frischen 100 ccm Gas geschüttelt, und die Volumabnahme des Gases betrage nunmehr B. Da das Petroleum schon bei der ersten Behandlung sich mit dem schwerer löslichen Methan und Äthan gesättigt hat, nimmt es bei der zweiten Behandlung wesentlich nur Propan, Butan und andere kondensierbare Gase in sich auf. Die Zahl B entspricht daher ziemlich nahe der zu erwartenden Gasolin-ausbeute aus dem betreffenden Gase. Auch ist das Verhältnis A/B für die Bewertung des Gases zwecks Gasolin-gewinnung von Wichtigkeit. Das mittlere Molekulargewicht des zu Gasolin kondensierbaren Gasanteiles wird auf die Weise bestimmt, daß man 100 ccm Gas durch eine abgewogene kleine, mit Olivenöl beschickte Absorptionsbürette hin und her leitet und einerseits die Gewichtszunahme der Bürette, andererseits die Volumabnahme des Gases feststellt; das Olivenöl muß vorhergehend mit Methan und Äthan gesättigt werden. In demselben Artikel wird auch eine Laboratoriumsvorrichtung zur direkten Gasolin-gewinnung aus Erdöl beschrieben.

P. L e b e a u und A. D a m i e n s<sup>62)</sup> bedienen sich zur Untersuchung der organischen Gasgemische der fraktionierten Kondensation bei sehr niedrigen Temperaturen. So z. B. ließ sich aus einem Gemische von Äthan, Propan und Isobutan bei  $-127^{\circ}$  das gesamte Isobutan neben einem Teil Propan kondensieren; das gesamte Äthan blieb dagegen gasförmig.

Denselben Weg hat auch G. B u r r e l l<sup>63)</sup> eingeschlagen; zur schnellen Bewertung der Taugbarkeit eines Erdölgases zur Gasolin-gewinnung schlägt er außerdem vor, 100 ccm Gas mit 50 ccm Alkohol oder 35 ccm „claroline oil“ zu behandeln; beträgt dabei die Volumabnahme des Gases mehr als 36 ccm, so kann es als zur Gasolinerzeugung geeignet betrachtet werden. Höchst beachtenswerte Bemerkungen und Vorschläge zur Analyse von Erdgasen finden sich in der bereits oben zitierten Dissertation von E. C z a k o.

#### IV. Fabrikation und Fabrikationsprodukte.

Destillation. Die in unseren früheren Berichten bereits beschriebene Kolonne von K u b i e r s c h k y wird von E. G r a e f e für die Erdöldestillation warm empfohlen<sup>64)</sup>. Einige der von G r a e f e mitgeteilten Resultate (Gewinnung von Flux und Asphalt, sowie von paraffinreichen, ozokeritartigen Rückständen) sind denn auch ganz interessant, und es scheint, daß für die Behandlung von leicht zersetzbaren Ölen das Verfahren sich gut eignen kann. Ob es sich auch in die Erdölindustrie im allgemeinen mit Vorteil einführen lassen wird, kann auf Grund vorliegender Versuche im kleinen Maßstabe nicht entschieden werden.

T. R o s e n t h a l<sup>65)</sup> teilt Resultate mit, die er mit der Stufenblase von W e r n e c k e<sup>66)</sup> im Laboratorium erzielt hat: aus Wietzer Rohöl sind ein Maschinenöl mit  $E_{50} > 15$  und F.  $175^{\circ}$  und als Rückstand ein Weichasphalt mit F.  $45^{\circ}$  erhalten worden. Leider fehlen auch bei diesem Verfahren Angaben aus der Fabrikpraxis.

J. W e i s e r<sup>67)</sup> ließ sich einen Flammrohrkessel mit leicht austauschbaren Flammröhren für die Destillation der Erdölrückstände bis zum Koks, J. L a n g<sup>68)</sup> — eine mehr-

kammerige Blase zum Destillieren unter Druck, die Trumble Ref. Co.<sup>69)</sup> — eine Vorrichtung zum Verdampfen von Flüssigkeiten unter Druck patentieren.

E. P y h ä l ä<sup>70)</sup> hat im Kondenswasser bei der Destillation eines wasserreichen Erdöls ziemlich bedeutende Mengen Salzsäure nachgewiesen; die Säure stammt aus dem Magnesiumchlorid des Wassers und wird infolge der bekannten Hydrolyse dieses Salzes gebildet und vom Wasserdampf mitgerissen. Die Vermutung P y h ä l ä s, daß freie Salzsäure auch durch reduzierende Wirkung des bei der Destillation gebildeten Wasserstoffs auf die erhitzten Metallchloride entsteht, muß dagegen als ganz grundlos bezeichnet werden.

Sehr interessante Angaben über die sogenannten Zersetzungsgase finden sich in der Arbeit von A. S c h e l l e r und K. S t a u s s<sup>71)</sup>. Ein durch das Einatmen dieser Gase verursachter Todesfall auf der Fabrik der Steaua Romana in Campina gab die Veranlassung zu ihrer näheren Untersuchung; die äußerst übelriechenden Gase bestanden aus 2,5–6,0%  $\text{CO}_2$ , 8,5–16,5%  $\text{CO}$ , 3,5–16,5% ungesättigter, 71–77% gesättigter Kohlenwasserstoffe und 0,6–0,7%  $\text{H}_2\text{S}$ . Beim Destillieren im Laboratorium eines vorher mit Natronlauge vorbehandelten Öles enthielten die Zersetzungsgase keine Spur von  $\text{CO}$  oder  $\text{CO}_2$ ; wurde in die Blase periodisch Luft zugeführt, so enthielten die Gase wohl  $\text{CO}_2$ , aber kein  $\text{CO}$ ; nicht vorgelaugte Rückstände ergaben dagegen auch beim Destillieren unter völligem Luftabschluß Gase mit 1%  $\text{CO}_2$  und 2,8%  $\text{CO}$ . Das Kohlenoxyd entsteht somit ausschließlich, die Kohlensäure jedenfalls zum Teil infolge der Zersetzung von Naphthensäuren.

L. G u r w i t s c h<sup>72)</sup> macht darauf aufmerksam, daß die Meinungsverschiedenheit betr. den Einfluß des Wasserdampfes oder des Vakuums auf die fraktionierte Destillation von Flüssigkeitsgemischen dadurch entstanden ist, daß verschiedene Forscher unter verschiedenen Bedingungen gearbeitet und nicht auf den elementaren Vorgang der Verdampfung ohne Dephlegmation zurückgegriffen haben. Aus der Thermodynamik läßt sich aber wohl ableiten, daß der Wasserdampf resp. das Vakuum die Fraktionierung begünstigt, und durch direkte Destillationsversuche an Leuchtpetroleum unter Vermeidung von Dephlegmation konnte solcher günstige Einfluß von Wasserdampf direkt nachgewiesen werden.

A. P o p i t s c h<sup>73)</sup> berichtet über Resultate, die er durch Anbringen von Rektifikationskolonnen direkt an den Erdöldestillationskesseln erzielt hat. Während man sonst in Baku aus den Erdöldestillationskesseln das sogenannte Gasolin vom spez. Gew. ca. 0,770 und erst durch zweite Umdestillation dieses Zwischenprodukts das Benzin zweiter Sorte (spez. Gew. ca. 0,735, 60% bis  $100^{\circ}$ , 95% bis  $130^{\circ}$  siedend) erhält, konnte auf die von P o p i t s c h vorgeschlagene Arbeitsweise dasselbe Benzin zweiter Sorte direkt aus den Erdöldestillationskesseln gewonnen werden.

E. W i l d<sup>74)</sup> teilt seine Erfahrungen mit in der Benzinherstellung mittels Rektifizierkolonnen von H u b e r und A l t e r, H i r z e l und H e c k m a n n. Seine Ausführungen sind übrigens nicht ohne Widerspruch geblieben<sup>75)</sup>.

Die von J. N o a d patentierte<sup>76)</sup> Retorte zur Erzeugung von Benzin durch Zersetzung stellt vor einen vertikalen Zylinder mit einem inneren Beheizungsrohr; die Öldämpfe, die den mit Eisenspänen beschickten ringförmigen Raum durchstreichen, werden somit sowohl von außen, wie auch von innen erhitzt.

Das von P l a n e s<sup>77)</sup> ausgearbeitete Verfahren zur destruktiven Erzeugung von Benzin besteht darin, daß das Öl mit Nickel unter guter Rührung erhitzt und gleichzeitig Wasserstoff durchgeleitet wird; die ungesättigten Spaltstücke der größeren Ölmoleküle werden im Moment ihres

<sup>59)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1913, 938.

<sup>60)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1913, 394; Angew. Chem. 26, II, 594 (1913).

<sup>61)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1913, 824.

<sup>62)</sup> Compt. rend. 156, 325.

<sup>63)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1913, 895.

<sup>64)</sup> Angew. Chem. 26, II, 527 (1913); Petroleum 9, 303.

<sup>65)</sup> Petroleum 9, 160; Angew. Chem. 26, II, 528 (1913).

<sup>66)</sup> Angew. Chem. 23, 1969 (1910).

<sup>67)</sup> D. R. P. 264 917; Angew. Chem. 26, II, 90 u. 634 (1913).

<sup>68)</sup> D. R. P. 260 858; Angew. Chem. 26, II, 426 (1913).

<sup>69)</sup> D. R. P. 261 641; Angew. Chem. 26, II, 427 (1913).

<sup>70)</sup> Petroleum 8, 1603; auch v. P i l a t, Petroleum 9, 27.

<sup>71)</sup> Petroleum 8, 849; Angew. Chem. 26, II, 367 (1913).

<sup>72)</sup> Angew. Chem. 26, II, 102 (1913).

<sup>73)</sup> Njeftjanoe Djelo 1913, Nr. 9.

<sup>74)</sup> Petroleum 8, 668; Angew. Chem. 26, II, 373 (1913).

<sup>75)</sup> Petroleum 8, 728.

<sup>76)</sup> Engl. Pat. 3607 von 1912.

<sup>77)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1913, 774.



Entstehen gesättigt, wodurch ihre Polymerisation vermieden wird.

Während bisher die destruktive Destillation stets entweder bei gewöhnlichem oder unter erhöhtem Druck ausgeführt wurde, schlagen C. Engler und H. Staudinger<sup>78)</sup> vor, diesen Prozeß unter vermindertem Drucke zu leiten; dabei bilden sich in größerer Menge Butadien und deren Homologe, welche zur Herstellung von Kunstkautschuk dienen können.

**Reinigung.** Der eingehende Bericht von C. Engler und L. Ubbelohde<sup>79)</sup> über das Edeleanusche Reinigungsverfahren mittels flüssiger Schwefelsäure ist in dieser Zeitschrift erschienen und mag jedem empfohlen werden, der sich mit diesem geistreichen und so viel versprechenden Verfahren bekannt machen wollte.

Sehr wenig Aussichten auf Erfolg hat dagegen der Vorschlag von M. Melamid und L. Grötzinger<sup>80)</sup>, sich zur Reinigung von Mineralölen der teuren Phosphorsäure zu bedienen.

Nicht billig wird wohl auch die von F. Schwarz<sup>81)</sup> vorgeschlagene Reinigung von Mineralölen mittels Ricinusöl sein; für manche spezielle Öle wird dies Verfahren immerhin eine Beachtung und Nachprüfung verdienen.

Dem von H. Neuman<sup>82)</sup> patentierten<sup>82)</sup> Verfahren zur Reinigung der Erdöldestillate durch Schütteln mit wässrigen Lösungen von Teerfarbstoffen oder gewissen aromatischen Polyaminoderivaten liegt die bekannte Erscheinung der sogenannten Häutchenbildung zugrunde; diese in Wasser kolloid gelösten Stoffe scheiden sich beim Schütteln mit Öl in Form von äußerst dünnen Häutchen aus, welche gegenüber den Pigmenten und Harzstoffen des Öles die Rolle von adsorbierenden Medien spielen könnten; nach Erfahrungen des Schreibers dieser Zeilen an russischen Erdöldestillaten ist allerdings die adsorbierende und entfärbende Wirkung solcher Häutchen kaum merkbar.

Die Adsorption kann möglicherweise auch im Verfahren von T. Hamilton<sup>83)</sup> mit im Spiele sein; nach diesem Verfahren soll das Öl in fein verteiltem Zustande unter hohem Druck in eine gesättigte, mit überschüssigen Kristallen versetzte Kochsalzlösung eingepreßt werden, wobei die harzigen u. dgl. Bestandteile des Öles emulsiert werden sollen.

P. Petroff<sup>84)</sup> beschreibt ein außerordentlich einfaches Verfahren zur Ausscheidung von Sulfosäuren, welche sich bei der Raffination von Mineralölen mit rauchender Schwefelsäure bilden und nach dem Absetzen von Säuregoudron im Öl gelöst bleiben. Die sauren Öle werden zu diesem Zweck mit wässrigem Alkohol behandelt, welcher die Sulfosäuren, neben nur kleinen Mengen von Mineralöl, in sich aufnimmt; man kann auch das saure Öl mit einem kleinen Quantum Wasser behandeln (bei größerem Wasserzusatz tritt bekanntlich eine Emulsionierung ein), und den größten Teil des dabei von der wässrigen Sulfosäurelösung aufgenommenen Mineralöls nachträglich durch Zusatz von Alkohol ausscheiden. Die auf solche Weise erhaltenen Sulfosäuren gehören nach den Untersuchungen von P. Schestakoff<sup>85)</sup> zur Naphthalin- oder Dihydronaphthalinreihe und stellen außerordentlich wertvolle Produkte vor, indem sie sich einerseits zur Spaltung von Fetten, analog dem Twitchellschen Reagens, ganz vorzüglich eignen, andererseits sowohl in freiem Zustande, wie auch in Form von Seifen eine große Waschkraft besitzen und bei der Prüfung in verschiedenen Prozessen der Textilindustrie ausgezeichnete Resultate ergeben haben.

L. Landsberg<sup>86)</sup> schlägt vor, das Schmierölsäuregoudron so lange mit Benzin oder Petroleum zu extrahieren, bis ein Harzrückstand bleibt, welcher nach Auswaschen von Schwefelsäure in Wasser löslich ist. In getrocknetem

Zustande ist dieses Harz fest und leicht pulverisierbar; durch Nitrierung soll es zu Spreng- und Zündzwecken taugbare Produkte ergeben.

Die Zerlegung des Naphtharohozokerits in Fraktionen von verschieden hohem Schmelzpunkt soll nach einem Patent der „Kerozit“-Chem. Ges.<sup>87)</sup> durch Auflösen bei 80° in Tetrachlorkohlenstoff u. dgl. und stufenweises Abkühlen geschehen.

Eine vertikale Filterbatterie zum Entfärben von Vaseline mittels Bleichpulvern ließ sich Metayer<sup>88)</sup> patentieren.

Ein längerer Aufsatz von J. Gilpin und P. Schneeberger<sup>89)</sup> über die Filtration von californischen Erdölen durch Fullererde bringt nichts wesentlich Neues, es sei denn, daß es nachgewiesen wird, daß auch Stickstoffverbindungen von Floridaerde energisch adsorbiert werden: aus einem Rohöl mit 0,761% N wurde z. B. ein Filtrat mit nur 0,08% N erhalten.

**Schmieröle.** Nach einem Patent von L. Ubbelohde<sup>90)</sup> wird die Viscosität von Schmierölen durch Zusatz von Calcium-, Zink- u. dgl. Seifen der Naphthensäuren erhöht; solche seifenhaltige Öle eignen sich auch als elektrizitätsleitende Öle und zum Schutz gegen Rost. Es sei bemerkt, daß die Firma Gebr. Nobel, auf Veranlassung des Verfassers dieser Zeilen, bereits seit drei Jahren derartige naphthenseifenhaltige Öle fabriziert.

Neutrale und gut emulgierbare Emulsionsöle sollen nach einem Patent<sup>91)</sup> der „Chem. Fabrik Westend“ durch Behandlung von Mineralölen mit ca. 200% rauchender Schwefelsäure bei 100–110°, respektive auch durch Behandlung mit Schwefligsäuregas bei 115° gewonnen werden. Die Untersuchung eines solchen Öles im hiesigen Laboratorium ergab folgendes: das Öl ist neutral, enthält 0,56% Schwefel und 0,67% Na<sub>2</sub>O; nach der Methode von Spitz und Hönig ließen sich aus demselben 2,1% Säuren ausscheiden mit einer Säurezahl 53 und 3,8% Schwefel.

Als Ergebnis ihrer Untersuchung über Turbinenöle<sup>92)</sup> stellen F. Schwarz und J. Marcussen folgende Forderungen für gute Turbinenöle auf: Viscosität E<sub>20</sub> 9–14; Spez. Gew. 0,70–0,905; Verteerung bei 120° nicht über 0,2%; Asche nicht über 0,01%; die Öle sollen frei von Säuren und Seifen sein (es wäre wohl richtiger, eine gewisse, wenn auch nur sehr niedrige Grenze — z. B. 0,01% SO<sub>3</sub> — für den Säuregehalt anzusetzen); es muß übrigens bemerkt werden, daß einige von F. und M. untersuchten und im praktischen Betriebe sich gut bewährten Turbinenöle diesen Anforderungen nicht entsprochen haben. Besonders interessant ist das Beispiel eines mittels rauchender Säure raffinierten, fast wasserhellen Öles, welches trotz seiner sehr hohen Verteerungszahl (1,05 bei 120°, 2,1 bei 150°) sich im Betriebe sehr gut bewährt hat.

Eine Polemik betreffend den Wert der sogenannten Schmierölprüfmaschinen, speziell der „Ossag“-Maschine, für die Beurteilung der Schmierfähigkeit von Ölen ist zwischen A. Wendt einerseits und L. Ubbelohde und L. Singer andererseits geführt worden<sup>93)</sup>. Als einziges neue experimentelle Argument, welches hierbei ins Feld gezogen wurde, ist die Beobachtung von Wendt zu vermerken, wonach drei Öle von gleicher spezifischer Zähigkeit bei der Prüfung auf der Ossagmaschine, dennoch ziemlich weit auseinandergehende Werte der Reibung, nämlich 65, 50 und 42, ergeben haben.

Sehr geteilt sind auch die Meinungen betreffend die Wirkungsweise und den Wert des sogenannten Acheson-graphits („Oildag“, „Aquadag“) für die Schmierung. Neue, sehr günstig ausgefallene Versuche damit sind von C. Maberly<sup>94)</sup> durchgeführt worden; durch Zusatz von 0,35% Oildag zu einem Mineralöl ließ sich die Reibung auf der Carpentermaschine, bei 450 Umdrehungen pro Minute

<sup>78)</sup> D. R. P.-Anm. 17 282; Angew. Chem. **26**, II, 449 (1913).

<sup>79)</sup> Angew. Chem. **26**, 177 (1913).

<sup>80)</sup> D. R. P. 264 811 u. 266 300; Angew. Chem. **26**, II, 698 (1913).

<sup>81)</sup> D. R. P. 263 352; Angew. Chem. **26**, II, 594 (1913).

<sup>82)</sup> D. R. P. 266 034; Angew. Chem. **26**, II, 698 (1913).

<sup>83)</sup> D. R. P. 266 132; Angew. Chem. **26**, II, 698 (1913).

<sup>84)</sup> D. R. P. 264 785; Angew. Chem. **26**, II, 613 (1913).

<sup>85)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 1913, 664.

<sup>86)</sup> D. R. P. 267 126 u. 267 963.

<sup>87)</sup> D. R. P. 256 725; Angew. Chem. **26**, II, 261 (1913).

<sup>88)</sup> D. R. P. 257 471; Angew. Chem. **26**, II, 261 (1913).

<sup>89)</sup> Am. Chem. J. **50**, 59 (1913).

<sup>90)</sup> D. R. P. 261 070; Angew. Chem. **26**, II, 427 (1913).

<sup>91)</sup> D. R. P. 256 764; Angew. Chem. **26**, II, 261 (1913).

<sup>92)</sup> Angew. Chem. **26**, II, 385 (1913).

<sup>93)</sup> Petroleum **8**, 678, 683, 686, 1007.

<sup>94)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1913, 717.

und 200 P. Druck auf 1 cm<sup>2</sup> von 0,007 auf 0,0055 heruntersetzen und das zur Schmierung nötige Quantum Öl von 8 auf 0,5 Tropfen pro Minute reduzieren. Der Graphit bildete dabei einen so fest haftenden Überzug auf den Metallreibflächen, daß er dann erst nach sechsstündiger Arbeit der Maschine mit graphitfreiem Öl (wobei dieses jede Stunde abgelassen und durch frisches ersetzt wurde) entfernt werden konnte. M a b e r y glaubt daher, daß „der kolloidale Graphit zweifellos in einen Zustand engerer Verbindung mit der metallenen Oberfläche, als wenn es ein bloß mechanischer Überzug wäre, eingeht, er dringt in die poröse Oberfläche des Metalls ein und kommt in einen so engen Kontakt mit dessen intermolekularen Struktur, daß nahezu eine graphitische Verbindung gebildet wird.“

Eine diametral entgegengesetzte Ansicht über die Wirkungsweise des kolloidalen Graphits wird von einem anderen Verfechter des Oildags, L. U b b e l o h d e<sup>95)</sup>, geäußert. Nach dessen Meinung wirkt Oildag nicht wie gewöhnlicher Graphit, d. h. nicht porenausfüllend, und schlägt sich nicht ab auf den Reibflächen, sondern bleibt auch während der Schmierung suspendiert, respektive kolloid gelöst; die Graphitteilchen wirken dabei distanz-erhaltend, indem sie die direkte Berührung der beiden reibenden Metallflächen unter sich und somit das Auftreten von trockner Reibung verhindern.

Nach H. P u t z und F. P u t z<sup>96)</sup> ist ein aus einem guten krystallinischen Naturgraphit nach einer besonderen Reinigungsmethode erhaltener, hochraffinierter Schuppen-graphit (99,5% C) dem Achesongraphit vorzuziehen, da er ebenfalls die trockne Reibung der Metallflächen verhindert, selbst aber eine geringere Reibung als der amorphe Graphit besitzen soll.

Der sich für die Ölgraphitschmierung interessierende sei schließlich auch auf den längeren, leider zu sehr polemisch gefärbten Aufsatz von F. O t t o<sup>97)</sup>: „Die Komödie mit Graphit“, verwiesen.

H. S c h l ü t e r<sup>98)</sup> untersuchte eine Reihe verschiedener Rückstände von Zylinderölen aus Heißdampfzylindern, sowie aus Hochofengasmaschinen und konnte nachweisen, daß in den meisten Fällen die Rückstandsbildung nicht durch schlechte Qualität der Öle, sondern durch fremde Verunreinigungen, wie Flugstaub, Formsand u. dgl. verschuldet wurde.

Die von K. K a n t o r o w i c z<sup>99)</sup> ausgesprochene Meinung, daß die nicht destillierten Schmieröle gegenüber den destillierten eine geringere Rückstandsbildungsgefahr bieten, wird vom Vf. nicht durch genügende Belege bekräftigt und kann in dieser allgemeinen Form kaum als richtig anerkannt werden.

In einem längeren Aufsätze über Treiböle teilen E. C o n s t a m und P. S c h l ö p f e r<sup>100)</sup> etwa 100 Analysen verschiedener Roh- und Gasöle mit, die zum großen Teil auch in einem Dieselmotor geprüft worden waren. Als Ergebnis dieser Untersuchung stellen die Vf. den etwas unbestimmten Satz auf, daß „jedes nicht zu leicht entflammbare Erdöl oder Erdölprodukt, das einen unteren Heizwert von mindestens 10 000 WE hat und weder Asphalt (gar keinen ? L. G.), noch mechanische Verunreinigungen enthält, in allen Fällen als Treiböl brauchbar ist.“

M. K r a j e n s k i schreibt über Dampfahnschmiere<sup>101)</sup>, sowie über hochschmelzende Maschinenfette<sup>102)</sup>, L. J a n k e<sup>103)</sup> über Bewertung und Untersuchung von Starrschmiermitteln, F. K r i s t über wasserlösliche Bohreröle<sup>104)</sup>, über Automobilöle<sup>105)</sup> und konsistente Maschinenfette nach Calypsolart<sup>106)</sup>.

<sup>95)</sup> Petroleum 8, 965; Angew. Chem. 26, II, 709 (1913).

<sup>96)</sup> Dingl. Journ. 1913, Nr. 17.

<sup>97)</sup> Seifensiederztg. 1913, Nr. 50—53.

<sup>98)</sup> Chem.-Ztg. 1913, 221; Angew. Chem. 26, II, 368 (1913).

<sup>99)</sup> Chem.-Ztg. 1913, 1593.

<sup>100)</sup> Z. Ver. d. Ing. 1913, Nr. 38, 40, 41, 42; Angew. Chem. 26, II, 352 (1913).

<sup>101)</sup> Seifensiederztg. 1913, 317; Angew. Chem. 26, II, 520 (1913).

<sup>102)</sup> Seifensiederztg. 1913, 266; Angew. Chem. 26, II, 520 (1913).

<sup>103)</sup> Seifensiederztg. 1913, 17, 53, 77; Angew. Chem. 26, II, 308 (1913).

<sup>104)</sup> Seifensiederztg. 1913, 558 u. 591.

<sup>105)</sup> Seifensiederztg. 1913, 642.

<sup>106)</sup> Seifensiederztg. 1913, 750, 776.

F. O t t o über Schiffsmaschinenöle<sup>107)</sup>, J. F l e i s c h e r<sup>108)</sup> über die Abwasserreinigung der Petroleumraffinerien.

## Das Verfahren der Patentprüfung nach dem Patentgesetzentwurf.

Von Patentanwalt Dr. JULIUS EPHRAIM.

(Eingeg. 22./5. 1914.)

### I.

#### Die erste Instanz.

Die grundlegende Neuerung des Gesetzentwurfes, die Prüfung und Erteilung des Patentes in erster Instanz einem Einzelprüfer zu übertragen, ist ein aussichtsvoller Versuch, das Verfahren auf eine neue Basis zu stellen. Dem Vorschlage ist nicht nur im Interesse der Beschleunigung, sondern auch der Vertiefung der Prüfung Gelingen zu wünschen. Zur Sicherung des Erfolges müssen aber einige Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, denn dem Einzelrichter, wie er ja in der Person des Einzelprüfers eingeführt werden soll, haften natürlich auch einige Mängel an, die nach Möglichkeit vermieden oder wenigstens abgeschwächt werden müssen. Es ist hier Aufgabe des Gesetzes, die notwendigen Bestimmungen zu treffen.

1. Ob die Institution des Einzelprüfers die gehegten Erwartungen erfüllt, wird im wesentlichen eine Personenfrage sein. Für die nächste Zukunft wird man allerdings unbesorgt sein können, denn die notwendigen Mitglieder, welche „die Geschäfte der Prüfungsstelle“ wahrnehmen, werden die jetzigen Vorprüfer sein, welche in der Schule des bisherigen Gesetzes ihre Erfahrungen gesammelt haben. Für die bereits im Amte befindlichen Vorprüfer und Mitglieder haben die folgenden Betrachtungen natürlich keine Geltung, es ist selbstverständlich, daß die bisherigen Mitglieder ohne weiteres auch in die zukünftige Organisation übernommen werden. Es ist aber für die fernere Zukunft bereits jetzt vorzusorgen. Allerdings kann man auch hier, soweit die technische Befähigung in Frage kommt, völlig beruhigt sein und der Begründung des Entwurfes, welche nach dieser Richtung für die Verwaltung volle Freiheit fordert, durchaus zustimmen.

Bei der Entscheidung über die Patentfähigkeit ist es aber mit dem technischen Sachverständnis nicht getan. Die Begründung zeigt eine bestimmte Anschauung über die Bedingungen für die Entscheidung über die Patenterteilung. Bei der Erörterung der Vorbildung der Prüfer kommt die Begründung des Entwurfes zu dem Schlusse: „Der Schwerpunkt liegt aber gerade für sie durchaus in der technischen Durchdringung des Stoffes.“ Hierin ist selbstverständlich dem Entwurfe vollkommen beizustimmen. Trotzdem ist auch bei der Wahl des Prüfers zu beachten, daß die Entscheidung über die Patenterteilung eine Rechtsentscheidung ist. Die technische Durchdringung ist für die gründliche Feststellung des Sachverhaltes unbedingt notwendig. Nachdem diese Arbeit aber geleistet ist, beginnt die richterliche Tätigkeit. Allerdings hat die deutsche Patentgesetzgebung mit Glück den Standpunkt vertreten, daß die Rechtsfrage des Vorliegens oder Fehlens einer Erfindung im Patenterteilungsverfahren von technisch gebildeten Persönlichkeiten zu entscheiden ist. Es ist aber andererseits niemals zu vergessen, daß es sich bei diesen Entscheidungen um ein Rechtsurteil handelt. Dementsprechend ist auch dafür Sorge zu tragen, daß die Rechtsentscheidung auf Grund des Gesetzes, welches das Gebiet regelt, erfolgt, also das Patentgesetz in allen seinen Sätzen beachtet wird. Es kann nicht zweifelhaft sein, daß dies nur für denjenigen möglich ist, der den Inhalt des Patentgesetzes auch wirklich beherrscht. Hierbei kann es sich nicht nur um eine Kenntnis des Gesetzestextes handeln, vielmehr muß vollkommene Durchdringung der einzelnen Begriffe, die für das Patentgesetz in Frage kommen, ge-

<sup>107)</sup> Seifensiederztg. 1913, 399.

<sup>108)</sup> Petroleum 8, 860; Österr. Chem.-Ztg. 1913, 95; Angew. Chem. 26, II, 520 (1913).