

Die Einwirkung von Selen auf hochsiedende Mineralöle.

Von Dr. KARL GRAEFE, Dresden.

(Eingeg. 30./9. 1921.)

Leitet man durch erhitztes Schmieröl Sauerstoff, so tritt eine lebhaftere Reaktion ein. War das Öl anfangs transparent, wird es nach wenigen Minuten dunkler und verwandelt sich schließlich in eine bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssige oder feste Masse. Durch Kontrollversuche kann man eine fortschreitende Zunahme an in Ätheralkohol unlöslichen Asphaltstoffen feststellen. Neben gasförmigen Reaktionsprodukten entsteht in der Hauptsache Wasser, außerdem eine Anzahl Aldehyd- und Fettsäuren.

Das zum Versuch vorliegende Öl war der raffinierte Rückstand eines Texaserdöls und zeigte folgende Eigenschaften:

Aussehen: durchscheinend, rötlichgelb

Spez. Gew. bei 15°: 0,921

Viskosität 15°: 4,1 fe

Brennpunkt: 214°

Flammpunkt: 188°

Siedeanalyse: bis 350° kein Übergang

Säurezahl: —

Jodzahl: 11,2

Verseifungszahl: —

Asphaltgehalt: —

Schwefelgehalt: 0,38%

Mittleres Molekulargewicht: 368.

Während des Durchleitens von Sauerstoff wurde die Temperatur des Öles auf 300° gehalten. Eine während des Oxydationsprozesses entnommene Gasprobe gab bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

Dampfförmige CH-Stoffe . . . 3,0%

Kohlensäure . . . 8,7%

Schwere CH-Stoffe . . . 11,0%

Sauerstoff (überschüssiger) 41,2%

Kohlenoxyd . . . 26,0%

Nach Durchleiten von 36 Litern Sauerstoff hatte sich das Öl in eine bei gewöhnlicher Temperatur zähe, schwarze Masse vom spez. Gewicht 0,998 und vom Schmelzpunkt 48,1° verwandelt, die Säurezahl betrug 8,4, die Verseifungszahl 19,6. Die Fällung mit Ätheralkohol ergab 39,71% Asphaltstoffe. Das mittlere Molekulargewicht erhöhte sich auf 640.

Erhitzte ich dasselbe Öl, wie es oben beschrieben wurde, mit Schwefelblume, so entwicken schon bei 120° merkliche Mengen von Schwefelwasserstoff, entsprechend der Bildung von Wasser bei der Behandlung mit Sauerstoff. Die Gasentwicklung nahm zu, je mehr erhitzt wurde.

Es ist von Interesse, daß schon John Galletly in den Chemical News (1871) ein Verfahren angegeben hatte, nach welchem man im Laboratorium einen wasserstofffreien Schwefelwasserstoff herstellt, indem man ein Gemenge von einem Teil Paraffin und einem Teil Schwefel erhitzt. Johnstone und Fletscher brachten diese Methode 1876 erneut in Vorschlag.

Eine 25 Stunden lange Erhitzung von 50 g Öl mit 5 g Schwefelblume auf 300° ergab ein bei gewöhnlicher Temperatur festes Reaktionsprodukt vom Schmelzpunkt 45°. Während der Reaktion entnommene Gasproben zeigten folgende Zusammensetzung:

	I.	II. (15 Min. später)
Schwefelwasserstoff . .	68,3%	59,4%
Dampfförmige CH-Stoffe .	3,7%	4,4%
Schwere CH-Stoffe . .	2,8%	3,4%

Mit Ätheralkohol ließen sich 44,6% Asphaltstoffe ausfällen. Mittleres Molekulargewicht 580.

Im Bulletin de la Société chimique (XXXIV, 69) veröffentlichten Etard und Moissan ein Verfahren zur Herstellung von Selenwasserstoff aus Kolophen und Selen (B. B. 13, 1; S. 1862, Jahrg. 1880). Sie erhitzten ein Gemisch aus beiden und reinigten das dabei sich entwickelnde Gas durch Hindurchleiten durch Schwefelsäure sowie durch ein mit Asbest gefülltes Rohr.

Da sich beim Erhitzen von Kolophonium mit Schwefel Schwefelwasserstoff entwickelt, ist anzunehmen, daß sich das Schwefelmolekül anlagert und Polysulfide bildet. Unter gewissen Reaktionsbedingungen findet dann eine Abspaltung von Schwefelwasserstoff statt. Bei Einwirkung von Selen auf Kolophonium ergibt sich wahrscheinlich derselbe Vorgang: Bildung labiler Polyselenide und ihr Zerfall unter Wasserstoffabspaltung, wobei sich Selenwasserstoff bildet.

Läßt man Selen auf hochsiedende Erdölkohlenwasserstoffe einwirken, so zeigen sich ähnliche Reaktionserscheinungen. Es entwickeln sich große Mengen von Selenwasserstoff, das Öl selbst wird dunkel und geht in eine bei gewöhnlicher Temperatur feste asphaltähnliche Masse über. Aus der Ermittlung der Erstarrungspunktdpression (mit Hilfe von Paradichlorbenzol) läßt sich eine weitgehende Polymerisation der Kohlenwasserstoffmoleküle feststellen, was sich schon bei Behand-

lung des Öles mit Sauerstoff oder Schwefel ergab. Es sei hierbei auf die Bildung der Naturasphalte aus Erdöl verwiesen, bei welchem Vorgang ebenfalls die Polymerisation eine wichtige Rolle spielt.

Bei Ausführung des Versuches wurde das Selen (amorph) feingepulvert in das oben bezeichnete Schmieröl eingetragen, worauf beim Schütteln eine grüne Emulsion entstand. Beim Erhitzen wurde diese Emulsion nach Überschreiten des Schmelzpunktes des Selen (144°) klar und nahm eine dunkelrote Farbe an. Das geschmolzene Selen ballte sich zusammen und ging bei 150–160° in den metallischen Zustand über. Schon bei 160° war eine schwache Entwicklung von Selenwasserstoff durch Geruch wahrnehmbar. Die Gasentwicklung nahm mit steigender Temperatur zu, und bei 180° wurde Bleipapier intensiv geschwärzt. Unter Einhaltung einer Temperatur von 300° entwickelte sich ein kontinuierlicher Gasstrom, der bei anfangs starker Reaktion bald an Intensität nachließ. Einige rasch hintereinander vorgenommene Gasanalysen zeigten folgende Ergebnisse:

	I.	II.	III.
Selenwasserstoff . . .	82,3%	74,6%	56,9%
Dampfförmige CH-Stoffe .	0,8%	1,9%	4,9%
Schwere CH-Stoffe . .	1,4%	1,2%	7,1%

Weber prüfte, einer Anregung Hempels folgend, die Ausbeute der verschiedenen Methoden zur Darstellung von Selenwasserstoff (Diss. Dresden 1910) und erhielt beim Erhitzen von Kolophonium mit Selen im günstigsten Falle ein an H₂Se 30%iges Gas. Als ertragreichste Darstellungsweise empfiehlt er die Entwicklung aus Selenen und Salzsäure, nach welcher er im günstigsten Falle ein 88,3%iges Gas erhielt.

Kommt es also darauf an, ein völlig wasserstoffreines Selenwasserstoffgas darzustellen, kann man sich auch einer Mischung von hochsiedendem Mineralöl mit Selen bedienen. Zur Vermeidung von Verunreinigungen durch Schwefelwasserstoff empfiehlt sich die Verwendung schwefelarmer oder schwefelfreier Öle. Durch Vorschaltung geeigneter Waschflüssigkeiten (Mineralöle) kommt man der Ausbeute der erwähnten anorganischen Methode noch näher.

Der hinterbleibende Ölrückstand wurde durch Extraktion mit Benzol von den Resten des Selen getrennt und stellte eine bei 35,9° schmelzende schwarze Masse dar, welche 1,31% Selen chemisch gebunden enthielt. Ätheralkohol fällte 33,7% Asphaltstoffe. Das mittlere Molekulargewicht erhöhte sich von 368 auf 450. [A. 224.]

Die bemerkenswerten Arbeiten der Jahre 1916–1920 aus dem Gebiete der Lederindustrie.

Von R. LAUFFMANN.

(Eingeg. 24./9. 1921.)

(Schluß von Seite 505.)

Pflanzliche Gerbstoffe.

W. Moeller (Collegium 1916, S. 1) entwickelt als Fortführung und Ergänzung einer früheren Veröffentlichung (Collegium 1915, S. 49) unter Zugrundelegung der Theorie von P. P. von Weimarn neuartige Anschauungen über die Natur und Zusammensetzung der pflanzlichen Gerbstoffe und ihrer Lösungen. Danach enthalten alle pflanzlichen Gerbstoffe eine lösliche kristallinische Verbindung und ein unlösliches Gel. Beim Auslaugen der Gerbstoffe mit Wasser wird das Gel durch die Lösung des kristallinischen Körpers peptisiert. Der Peptisator ist ein dem Tannin ähnlicher Körper, die peptisierten Stoffe bestehen aus Ellagsäure, Katechin und deren Polymeren, die Moeller als Polymerisationsprodukte des Tannins betrachtet und unter der Bezeichnung „Phlobaphene“ zusammenfaßt. Die in den Gerbebrühen sich unlöslich abscheidenden Phlobaphene bestehen nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, aus chemischen Umwandlungsprodukten (Oxydations- oder Anhydrierungsprodukten) der in Lösung gegangenen Gerbstoffe, sondern finden sich bereits in der Pflanze fertig gebildet vor und scheiden sich in den Brühen aus, da der Peptisator, das Tannin, zersetzt und dadurch das Peptisationsgleichgewicht gestört wird. Die Verschiedenheiten der einzelnen Gerbstoffe sind dadurch verursacht, daß in diesen Peptisator und peptisierte Substanz in verschiedenen Verhältnissen vorhanden sind. Die Pyrogallolgerbstoffe enthalten in überwiegender Menge den Tanninpeptisator und wenig Ellagsäure oder deren Phlobaphene. Die Pyrokatechingerbstoffe enthalten dagegen den Tanninpeptisator nur in geringer Menge und überwiegend Katechin oder dessen Polymere. Die disperse Phase der peptisierten Substanz ist beim Ausscheiden aus Gerbstofflösungen zunächst flüssig. Die kolloiden Gerbstofflösungen stellen demnach Emulsionen dar.

Ferner stellte Moeller ultramikroskopisch die Anzahl der unter gleichen Bedingungen in den Lösungen der einzelnen Gerbstoffe vorhandenen kleinsten Teilchen (Submikronen) fest und erhielt bei den einzelnen Gerbstoffen für die so gefundenen „Ultrawerte“ außerordentlich große Verschiedenheiten. Nach Moeller stehen Ultrawert