

Über Erdölozonide.

Von Dr. RUDOLF KOETSCHAU.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Mineralölwerke Albrecht & Co., Hamburg-Kl.-Grasbrook.

Vorgetragen am 9. Juni 1922 auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Hamburg in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie¹⁾.

(Eingeg. 27.7. 1922.)

Die Untersuchung der Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Harries und seine Mitarbeiter hat bewiesen, daß wir im Ozon ein wertvolles und schnellwirkendes Mittel zur Konstitutionsaufklärung besitzen. Als Zwischenprodukte sind die sogenannten Ozonide darstellbar, z. B. das höchst explosive Äthylenozonid $C_2H_4O_3$, das in Formaldehyd und Ameisensäure durch Wasser aufgespalten werden kann. Die Verwendung der Harriesschen Reaktion im technischen Maßstabe bezweckten die Versuche von Harries, Koetschau und Fonrobert²⁾, aus Braunkohlenteeröl-ozoniden synthetische Fettsäuren neben einem gegen Oxydationseinwirkung sehr widerstandsfähigen „Feinraffinat“ zu gewinnen. Die Versuche sind von Harries mit Braunkohlenschwefel- und Urteer, der mittels flüssiger schwefliger Säure nach Edeleanu von mehrfach ungesättigten und zyklisch-ungesättigten Bestandteilen befreit war, fortgesetzt worden.

Während im Braunkohlenteer anscheinend beträchtliche Mengen von Olefinen vorhanden sind, welche dickflüssige Ozonide bilden, zeigen die natürlichen Mineralöle ein anderes Verhalten.

Die italienischen Chemiker Molinari und Fenaroli untersuchten 1908 die Einwirkung von Ozon auf Erdöl³⁾ vor allem zur Feststellung der etwaigen Anwesenheit von Cholesterin und dessen Zersetzungsprodukten. Die Prüfung der optischen Aktivität ist nach dieser Methode dann weiterhin von Engler und Bobrzynsky und von J. Tausz⁴⁾ unternommen worden. Es wurde festgestellt, daß man aus Erdöl mittels Ozon petrolätherunlösliche feste oder halbsteife Ozonide erhält; diese scheiden sich zunächst als weiße bis hellgelbe Flocken ab, um sich dann bei Zimmertemperatur allmählich in rötliche Harze zu verwandeln. Auf Grund von Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen russischer, rumänischer und italienischer Petroleumozonide empfehlen Molinari und Fenaroli, die prozentuale Gewichtszunahme an Ozon als sogenannte „Ozonzahl“ zu analytischen Zwecken einzuführen. Fonrobert⁵⁾ hält die Einführung der Ozonzahlen neben den Jodzahlen nicht für gerechtfertigt, und auch nach Holde⁶⁾ ist die Methode mehr theoretisch interessant.

Ich habe die Einwirkung von Ozon auf amerikanische Mineralöle untersucht und konnte die bisherigen Beobachtungen über die leichtzersetzlichen Erdölozonide im allgemeinen bestätigen. In dreifacher Hinsicht wäre eine Verwertung dieser Stoffe oder der Ozonreaktion denkbar.

Einmal käme die technische Verwertung der Ozonide selbst in Frage, z. B. indem man sie an Stelle der Cumaronharze für die Lackfarbenfabrikation verwendet⁷⁾. Sodann könnte die Einführung des Ozons für die Raffination von Mineralöledestillaten ins Auge gefaßt werden, welche ganz ähnlich der Raffination mit Schwefelsäure verlaufen würde, unter Abscheidung der dem Säureharz analogen Ozonide und unter Gewinnung des unangegriffenen Öles; dabei bestände die Aussicht, daß die anfallenden Ozonide nicht die stiefmütterliche Rolle des Säureharzes spielen würden. Endlich ist die Bedeutung der Erdölozonide für die Analyse zu berücksichtigen, sowohl für die Konstitutionsaufklärung als auch für die technische Bewertung von Mineralölen, worüber das folgende handelt.

Die Molekulargewichtsbestimmung eines Texas-Transformatoröles ($d_{15} = 0,915$) mittels Gefrierpunktserniedrigung in Benzol nach Beckmann ergab den Wert 293. Das Molekulargewicht eines sorgfältig bei 12° hergestellten und im Dewargefäß bei -5° aufbewahrten hellgelben Ozonides, von dem 25% aus dem Öl erhalten wurde, zeigte den Wert 663. Die benzolische Lösung wurde stehen gelassen und ergab nach einigen Stunden nur noch den Wert 606, nach zwei Tagen betrug das Molekulargewicht 479. Während Molinari in benzolischer Lösung Polymerisation annahm, zeigt sich also hier das Gegenteil, es findet Zersetzung in niedrigermolekulare Spaltstücke statt. Für ein dimeres Diozonid, analog dem von Evers beschriebenen dimeren Monozonid des symmetrischen Butylens⁸⁾ würde sich das Molekulargewicht zu 688 berechnen lassen, welcher Wert dem vorstehenden nahe kommt. Die Verhältnisse sind aber hier anscheinend komplizierter Natur und bedürfen einer späteren genaueren Prüfung der engsten Fraktionen der Öle, sowie der Elementaranalyse. Bisher wurden

folgende analytische Daten ermittelt, welche bereits gewisse Anhaltspunkte geben und frühere Beobachtungen bestätigen.

Transformatoröl 915

(Eigenschaften aus der nachstehenden Tabelle 2 ersichtlich).

a) Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode im Beckmannschen Apparat:

0,2177 g Subst. 13,1280 g Benzol, $\Delta = 0,2890^\circ$
 Gef. 293, Ber. für $C_{21}H_{42}$ 294,
 für $C_{21}H_{38}$ 290,
 für $C_{19}H_{34}$ 262.

b) Elementaranalyse:

0,2012 g Subst. 0,6432 g CO_2 , 0,2209 g H_2O .
 Gef. C 87,19% Ber. für Naphthene (C_nH_{2n})
 H 12,29%
 99,48%
 $C_{21}H_{42}$: C 85,71, $C_{21}H_{38}$: C 86,90,
 H 14,29, H 13,10.
 $C_{19}H_{34}$: C 87,02, $C_{19}H_{36}$: C 86,36,
 H 12,98, H 13,64.

Das Öl zeigte einen geringen Schwefel- und Sauerstoffgehalt, vergleichbar auch hinsichtlich des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes dem von R. Albrecht analysierten galizischen Destillat 250–310° (12 mm).

Albrecht fand:

Gef. C 86,93%	86,90%	87,19%	} mit Bleichromat verbrannt.
H 12,14%	12,28%	11,90%	
99,07%	99,18%	99,09%	

S-Gehalt (nach Carius): 0,50% u. 0,61% gef.

Aus den Mittelwerten der Elementaranalyse folgte Albrecht, daß der Sauerstoffgehalt höchstens 0,3% betragen konnte:

Gef. 87,01% C	exklusive S und O: 87,76% C
12,13% H	12,24% H
0,56% S	100,00%
99,70%	

In vielen amerikanischen Rohölen und Handelsschmierölen sind von Mabery und seinen Mitarbeitern sehr kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe festgestellt worden, denen die Bruttoformel C_nH_{2n-4} entspricht. Es handelt sich vielleicht um gesättigte, polyzyklische Paraffine, die sich durch hohes spezifisches Gewicht und starkes Lichtbrechungsvermögen auszeichnen; eine genaue Konstitutionsaufklärung ist noch nicht gelungen¹⁰⁾.

Coates und Best¹¹⁾ fanden einen Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{34}$ in einem Louisiana-Öl mit den Eigenschaften $K_{p33} = 225-230^\circ$, $d_{28} = 0,9104$, $n_D^{25} = 1,4972$.

Mabery und Buck¹²⁾ analysierten ein schweres Texasöl $C_{21}H_{38}$, $K_{p25} = 215-220^\circ$, $d_{20} = 0,9163$, $n_D = 1,4979$.

Bei der Besprechung dieser Ergebnisse erwähnt Engler¹³⁾, daß bei dem von ihm und seinen Mitarbeitern durch Erhitzen unter Überdruck aus Amylen, Hexylen und Schmieröl in den höhersiedenden Teilen neben Naphthenen immer noch kohlenstoffreichere Öle, wahrscheinlich der Reihe C_nH_{2n-4} nachgewiesen wurden.

Zu den gesättigten Polynaphthenen der Reihe C_nH_{2n-2} gehört anscheinend der von Mabery und Buck¹⁴⁾ in Texaschmierölen gefundene Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{36}$, $K_{p25} = 195-200^\circ$, $d_{20} = 0,9020$, $n_D = 1,4928$.

Die von mir gefundenen Werte deuten darauf hin, daß es sich hier um ähnliche, kohlenstoffreiche Öle handelt.

Engler empfiehlt die Konstitutionsaufklärung der Schmieröle durch Ozon zu versuchen. Er bemerkt¹⁵⁾, daß nach Molinari und Fenaroli das Ozon nur mit Kohlenwasserstoffen mit Doppelbindungen, nicht aber mit Benzolen und mit solchen dreifacher Bindung Ozonide bilde, daß aber Harries das Gegenteil nachgewiesen habe. Auch die Acetylene liefern Ozonide, ja sogar gesättigte Verbindungen reagieren unter Umständen mit Ozon.

Transformatorölozonid (weiß, unzersetzt).

a) Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol:

0,0891 g Subst.	13,1841 g Benzol,	$\Delta = 0,0520^\circ$
Gefunden	Berechnet für	
663	$(C_{18}H_{16}O_6)_2$	$(C_{19}H_{20}O_6)_2$
	660	688

¹⁾ Referat s. Ztschr. f. angew. Chem. 35, 302 [1922], im Vortrag wurde das hier veröffentlichte experimentelle Material nur kurz erwähnt.

²⁾ Chem. Ztg. 41, 117 [1917].

³⁾ Ber. 41, 3704.

⁴⁾ Chem. Ztg. 43, 225 [1919].

⁵⁾ Das Ozon, Stuttgart S. 241 [1916].

⁶⁾ Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette S. 216 [1918].

⁷⁾ D.R.P. 323 155, Kl. 22h, Gr. 2.

⁸⁾ Fonrobert, loc. cit., S. 150.

⁹⁾ Eine eingehende Übersicht über zahlreiche Kohlenwasserstoffe dieser Art findet man in Rudolf Albrecht „Über den Ursprung der optischen Aktivität des Erdöls“, Dissertation. Karlsruhe 1907, S. 77–78.

¹⁰⁾ Engler-Höfer, Das Erdöl, I, S. 349 f. [1913].

¹¹⁾ Zentralbl. 1905, II, 1845; J. Amer. Chem. Soc. 27, 1317 [1905].

¹²⁾ Zentralbl. 1900, II, 761; J. Amer. Chem. Soc. 22, 553 [1900].

¹³⁾ loc. cit., S. 350, Anm. 3.

¹⁴⁾ Engler-Höfer, I, S. 343 [1913].

¹⁵⁾ loc. cit., S. 387.

b) Elementaranalyse (nach Dennstedt):

0,1194 g Subst. 0,2912 g CO ₂ , 0,0619 g H ₂ O		Berechnet für		
Gefunden		C ₁₈ H ₁₈ O ₆	C ₁₉ H ₁₈ O ₆	C ₁₉ H ₂₀ O ₆
C	66,52	65,5	66,7	66,3
H	5,80	5,4	5,2	5,8
O	27,68	29,1	28,1	27,9

Transformatorenöl-ozonid (rot, zersetzt).

a) Molekulargewichtsbestimmung (nach Beckmann):

0,2660 g Subst. 12,9704 g Benzol, $\Delta = 0,1727^\circ$

Gef. 606, nach eintägigem Stehen des Ozonides bei 0°.

Dasselbe Ozonid ergab nach zweitägigem Stehen der benzolischen Lösung im verschlossenen Reagenzglas bei Zimmertemperatur:

 $\Delta = 0,2185$. Gef. 479.

Eine andere Probe eines nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur rötlich gewordenen Ozonides zeigte bei der ersten Bestimmung:

0,1653 g Subst. 14,9932 g Benzol, $\Delta = 0,109^\circ$. Gef. 516.

b) Elementaranalyse (nach Dennstedt) eines roten Ozonids ergab 66,3% C.

Die Wasserbestimmung mißglückte, aus dem gefundenen Kohlenstoffgehalt ist jedoch zu schließen, daß die „Zersetzung“ eher als Depolymerisation aufzufassen ist:

0,1383 g Subst. 0,3362 g CO₂. Gef. 66,30% C.

Molinari und Fenaroli¹⁶⁾ hatten aus russischen Kerosinfraktionen Ozonide dargestellt und mittels Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung eine Formel C₁₇H₂₀O₆ aufgestellt, so daß sich das Ozonid nach ihrer Meinung von einem Kohlenwasserstoff C₁₇H₂₀ mit zwei Doppelbindungen ableiten läßt. Dasselbe Ozonid wurde auch aus einer rumänischen Schmierölfraktion erhalten, während ein italienisches Petroleum von Velleja ein Ozonid C₁₅H₁₅O₆ ergab, dem ein Kohlenwasserstoff C₁₅H₁₆ derselben Reihe C_nH_{2n-14} zugrunde liegen soll. Die von Molinari und Fenaroli auf Grund der Ozonidbildung angenommene Vorexistenz von Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n-14} in Kerosinfraktionen muß nach Gurwitsch¹⁷⁾ angezweifelt werden, denn dem Kohlenwasserstoff C₁₇H₂₀ entspricht der Gehalt von nur 8,9% H; wenn man sich jedoch vergegenwärtigt, daß selbst ein schweres russisches Zylinderöl nach der Analyse von Engler und Halmai 12,7% H enthielt, so wird man kaum das Vorhandensein von so großen Mengen C₁₇H₂₀ in Kerosinfraktionen als wahrscheinlich bezeichnen dürfen. Viel eher wäre nach Gurwitschs Meinung an eine gleichzeitig mit der Ozonidbildung stattgefundenen Oxydation zu denken.

Hier müssen also erst weitere Untersuchungen Klarheit schaffen, vor allem sind auch die bei der Ozonisation auftretenden Abgase zu analysieren.

Es sei noch erwähnt, daß zur Bestimmung der Molekulargewichte der Mineralöle auch die neuerdings von K. Rast empfohlene bequeme Campher-methode¹⁸⁾ herangezogen wurde, welche befriedigende Werte ergab; infolge der hohen Versuchstemperatur — der Schmelzpunkt des Camphers liegt bei 174° — kommt die Methode bei Ozoniden allerdings nur für Zersetzungsprodukte in Frage.

Man kann im gewöhnlichen Schmelzpunktsapparat mit jedem chemischen Thermometer arbeiten; Campher zeigt nämlich eine außerordentliche Depression, und zwar 40° für eine Normalität (1 Mol im kg), während die entsprechende Depression für Benzol 5°, für Eisessig 3,9° und für Wasser 1,86° beträgt. Rast weist darauf hin, daß Campher ein beträchtliches Lösungsvermögen hat; es lassen sich von vielen Stoffen normale, von fast allen n/2 oder n/4 Lösungen herstellen, mit 10–20° Depression.

Die Mittelwerte der nach der Campher-methode untersuchten Öle lagen im allgemeinen niedriger, als die Benzolwerte, wie die folgende Tabelle 1 zeigt:

¹⁶⁾ loc. cit., Ber. 1908, 3704; Gurwitsch, wissenschaftliche Grundlagen der Erdölherstellung (Berlin 1913), S. 34.

¹⁷⁾ loc. cit., S. 35.

¹⁸⁾ Berichte 1951 [1922].

Tabelle 1.

Ölsorte	Herkunft	M in Benzol	M in Campher (Mittel)	M in Campher (max. Werte)
Spindelöl 0,915	Texas	295	262	270 a)
Spindelöl 0,885	Pennsylv.	329	296	328 b)
Maschinenöl 0,903	Pennsylv.	383	350	363 c)

a) 0,0100 g Subst. 0,1344 g Campher, $\Delta = 11^\circ$.b) 0,0100 g Subst. 0,1015 g Campher, $\Delta = 12^\circ$.c) 0,0100 g Subst. 0,1000 g Campher, $\Delta = 11^\circ$.

Kontrollversuch mit Phenolphthalein:

0,0094 g Subst. 0,1346 g Campher, $\Delta = 9^\circ$, M gef. 310,4; ber. 318,1.

Die Molekulargewichtsbestimmung zersetzter Transformatorenöl-ozonide in Campher ergab:

0,0075 g Subst. 0,1113 g Campher

$\Delta = 8^\circ$	M = 336,77	Mittelwert:
6,5°	414,60	380,35
7°	385,03	
7°	385,03	

Die Ozonide aus amerikanischen Spindelölen, aus Texas und Pennsylvanien stammend, zeigen den bekannten, stechenden Ozonidgeruch. Nach halbstündigem Ozonisieren kleinerer Mengen im Reagenzglas fallen sie bereits als weißliche Flocken aus, die mittels Petroläther gefällt und gewaschen, zerreibliche, nicht explosive, fast geschmacklose Pulver bilden, die sich allmählich bei Temperaturen von 20° an in rotes Harz verwandeln. Anscheinend spielt bei dieser Zersetzung der Schwefelgehalt eine Rolle, denn schwefelarme oder schwefelfreie Öle, wie man solche mittels Aluminiumchlorid erhält, geben hellere, länger haltbare Ozonide, so auch das von mir früher hergestellte, schwefelfreie Kautschukpetroleum¹⁹⁾. Durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid wird der Schwefel der Mineralöle als Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, was sowohl für die qualitative wie für die quantitative Analyse von Wert ist.

Die Kurven der Ozonaufnahme zeigen einen anfangs sehr steilen Verlauf. Die maximale Gewichtszunahme liegt zwischen 16 und 17%; nach der Aufnahme von etwa 8%, also der Hälfte, wird der Verlauf der Kurven wesentlich flacher, um schließlich eine Umknickung zu erfahren. Bei sehr langer Ozonisierung wirkt das Ozon auf die Ozonide ein, welche heller werden, Zersetzungserscheinungen aufweisen und sich teilweise in Öle lösen. (Geruch nach niedrigen Fettsäuren, CO₂-Bildung.) Außer den im Mineralöl unlöslichen Ozoniden werden auch lösliche Oxydationsprodukte gebildet, die ebenfalls noch Ozonidcharakter haben („Ozonide zweiter Ordnung“). Die verschiedenen Kurven ergeben einen je nach der „Reinheit“ der Öle typischen Verlauf; gegenüber der sehr steilen Kurve des Braunkohlengasöles (Jodzahl 60) werden die Kurven der amerikanischen Spindelöle (Jodzahl 4–14) immer flacher, bis sie schließlich bei den hochraffinierten Vaselineölen, deren Jodzahl bei Null liegt, einen linearen Verlauf nehmen. Diese „Weißöle“ zeigen keine Ozonidabscheidung, dagegen eine merkwürdige Erhöhung der Viskosität, was namentlich bei einem russischen Öl beobachtet wurde. So stieg die Viskosität eines russischen Vaselineöles von 4b-50° nach der Aufnahme von 5,5% Sauerstoff auf etwa 15b-50°; mit der zehnfachen Menge absolutem Alkohol geschüttelt, lösten sich davon etwa 40%. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterließ ein glasklarer Sirup, der sich, bis auf die fast vollständige Löslichkeit in Petroläther, wie ein Ozonid verhielt. Es ist möglich, daß der heftige Eingriff der rauchenden Schwefelsäure bei der Fabrikation der Weißöle eine tiefgreifende Veränderung der Molekularstruktur bewirkt; das würde auch die bei Vaselineölen häufig beobachteten, relativ hohen Teerzahlen erklären. Bei der Ozonisation des dem russischen Vaselineöl entsprechenden russischen Maschinenöles trat übrigens ein intensiver Geruch nach Vanille oder aromatischen Oxyaldehyden auf.

Die Eigenschaften der ozonisierten Öle sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt; folgende Angaben der Siedegrenzen im Vakuum (18 mm) seien noch verzeichnet:

¹⁹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 35, 403 [1922].

Tabelle 2.

Gruppe (Fig. 3)	Ölsorte	Herkunft	d ₁₅	fp	Englergrade		ep	Jodzahl nach Hübl-Waller
					E ₂₀	E ₅₀		
I	Braunkohlengasöl	Sachs-Thür.	0,881	86°	1,52	—	—	62
IIa	Spindelöledestillat	Texas	0,922	156°	6,9	2,02	unter — 20°	14
IIb	Spindelöl	Texas	0,915	155°	7,04	2,02	unter — 20°	8,7
IIc	Spindelöl	Pennsylvanien	0,885	185°	7,1	2,2	— 10°	5,7
IIIa	Transformatorenöl	Texas	0,915	155°	6,5	1,9	unter — 20°	4,5
IIIb	Maschinenöl	Baku	0,912	208°	42	6,5	— 12°	7,5
IIIc	Spindelöl (mit Al Cl ₃ raffiniert)	Texas	0,915	154°	6,82	2	unter — 20°	0,8
IVa	Vaselineöl	Pennsylvanien	0,833	175°	7,6	1,7	— 15°	0
IVb	Vaselineöl	Baku	0,882	210°	28	4	— 15°	0

Spindelöl 915	Spindelöl 885	Braunkohlengasöl
170–200° 47 %	20 %	90–150° 48 %
200–250° 40 %	62 %	150–200° 30 %
250–300° 16,4 %	14,3 %	200–215° 15,2 %
Rückstand 6,6 %	3,7 %	Rückstand 7,8 %

Auf den Abbildungen Fig. 1–3 sind die Kurven der Ozonaufnahme ersichtlich. Fig. 1 stellt eine Kurve der maximalen Ozonaufnahme dar bis zur Umknickung und teilweisen Lösung der durch die Einwirkung des Ozons zersetzten Ozonide. Das Mineralöl verliert zunächst nach

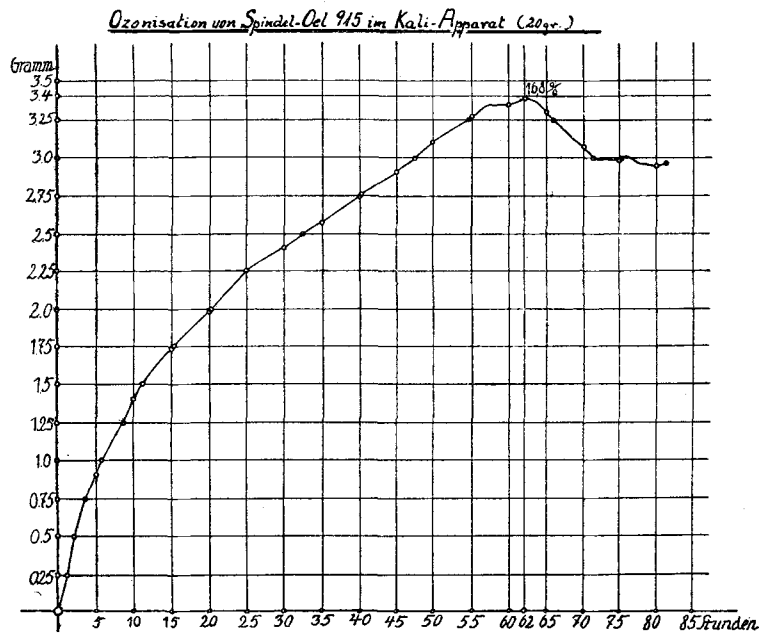


Fig. 1.

dem Ausfallen der Ozonide seine Fluoreszenz, die aber nach längerem Ozonisieren infolge der Lösung zersetzter Ozonide wiederkehrt; diese Lösungen sind klebrig und zeigen zuweilen die Ausscheidung von Oxalsäurekristallen. Bei dem Versuch (Fig. 1) wurde das Spindelöl 915 im Landsiedlichen Kaliapparat 82 Stunden ozonisiert und alle 10–20 Minuten gewogen; bei einem weiteren Versuch im offenen Gefäß (Fig. 2) wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit des Ozonstromes von Einfluß auf den Verlauf der Kurven ist. Im Anfang ist jedoch, wie erwähnt, der Verlauf sehr steil, so daß der Vierstundenbereich (Fig. 2) für analytische Zwecke gewählt wurde; außerdem erfolgte die Absorption in besonderen Apparaten unter konstanten Bedingungen. Dementsprechend gibt Fig. 3 ein charakteristisches Schaubild der Kurven der in Tabelle 1 verzeichneten neun Öle, die man in vier Gruppen einteilen kann.

Für die analytische Untersuchung hatte Molinari den Liebig'schen Kaliapparat empfohlen, z. B. für die Wägung der sauren Dämpfe

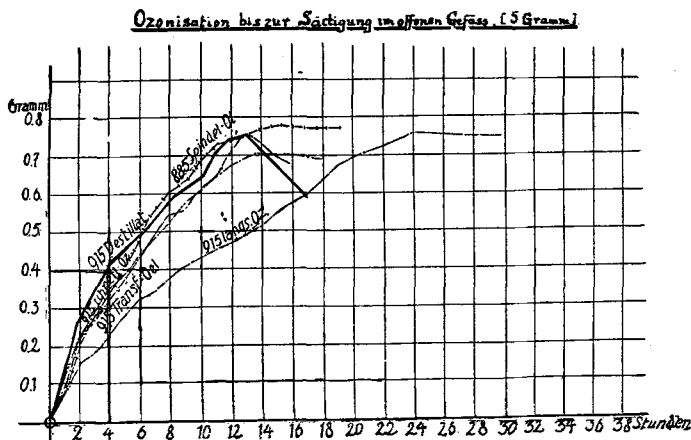


Fig. 2.

flüchtiger Lösungsmittel. Die direkte Verwendung der Kaliapparate für die Ozonisierung fand ich nicht ratsam, da die Ozonisierung in den einzelnen Kugeln stufenweise und daher ungleichmäßig erfolgt. Ich benutzte daher schließlich einen besonderen Absorptionsapparat, der mit eingeschlifften Glasrohr versehen, direkt an die Quecksilberverschlüsse der Ozonapparate angeschlossen werden konnte. Die Abbildung (Fig. 4) läßt den zuerst von mir benutzten Landsiedlichen Kaliapparat erkennen, während in Fig. 5 der andere Absorptionsapparat mit dem Ansatzrohr zu sehen ist. Letzterer hat eine Höhe von ungefähr 10 cm und einen Durchmesser von 3 cm; das innere

3 mm weite Rohr, ist dreifach gegabelt, da die ausgeschiedenen Ozonide leicht Verstopfungen herbeiführen können.

Die analytische Verwertung der Ozonzahlen kann ich im allgemeinen nicht empfehlen, da diese in weiten Grenzen schwanken. Dasselbe gilt von etwaigen Ozonidzahlen, die man durch Niederschlagsmessung bestimmen kann. Dagegen läßt sich eine Spaltungszahl einführen, welche für gewisse Betriebskontrollen von Wert ist, z. B. für die Untersuchung von laufend im Betriebe hergestellten Transformatorenölen. Die Ausführung geschieht durch Bestimmung der Säurezahl von eine halbe Stunde mit Wasser gekochtem, ozonisiertem Öl. So wurden z. B. folgende Werte gefunden:

Spaltungs-Säurezahlen:

Ölsorte:	Dauer der Ozonisation:	
	2 Stunden	5 Stunden
Spindelöl 915 (Destillat)	8,06	24,78
Spindelöl 915 (Raffinat)	6,43	13,2
Transformatoröl 915	3,92	9,19

Ferner bewährte sich die Bestimmung der Kißlingschen Teerzahl, welche genau wie nach dem Blasen mit Sauerstoff bei 120°, durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge in bekannter Weise ausgeführt werden kann. Die Schnelligkeit der Ozoneinwirkung ist hier von Vorteil, denn man braucht bei Anwendung von nur $\frac{1}{3}$ der Ölgewichtsmenge (50 g) nur eine Stunde Ozonisationsdauer, d. h. $\frac{1}{30}$ der für die Teerzahlbestimmung nötigen Zeit, und lediglich 3–6 l Bombensauerstoff an Stelle von 420 l. Man erhält um das Vier- bis Fünffache höhere Teerzahlen, als nach der alten Methode. Bei den Spaltungszahlen ist aber zweckmäßig die dazugehörige Ozonzahl zu berücksichtigen, da die Zeitangabe allein nicht genügt, um die Gewichtszunahme zu kontrollieren. Die Methode ergab gut übereinstimmende Werte, soll jedoch noch genauer geprüft werden, auch im Hinblick auf die Beobachtungen von Harries über die Bildung der mit ungewaschenem Ozon erhältlichen Oxozone²⁰⁾.

Von den bisherigen Einzelergebnissen sei folgendes mitgeteilt. Es zeigte sich zunächst, daß eine einstündige Ozonisierung mit 6 l und mehr Sauerstoffdurchgang keine unterschiedlichen Spaltungszahlen von Ölen mit deutlich verschiedenen Teerzahlen lieferte. Um die feineren Unterschiede herauszuarbeiten, wurden daher nur 3 l Sauerstoff und außerdem an Stelle von 5 Ozonelementen nur 3 angewandt. Beide Momente dienen gleichzeitig zur Vereinfachung des Verfahrens.

Weiter war zu beobachten, daß die Spaltungszahlen auch vom Zeitpunkt der Verarbeitung der alkoholischen Lauge abhängig sind. Bei der Teerzahlbestimmung sind bisher keine genauen Angaben gemacht; die „Verharzungsprobe“ der von der Vereinigung der Elektrizitätswerke herausgegebenen „Technischen Bedingungen für die Lieferung von Transformatoren- und Schalterölen“²¹⁾ besagt, daß das warme Gemisch nach dem Schütteln in einen Scheidetrichter übergeführt wird und ein möglichst großer Anteil der alkoholischen Lauge abfiltriert wird. Die Kißlingsche Vorschrift²²⁾ lautet, daß „nach dem Erkalten“ ein möglichst großer Teil der Lauge abfiltriert und die „klare Lösung“ angesäuert wird. Ob mehr oder weniger Unverseifbares in der Lauge emulgiert enthalten ist, hängt wahrscheinlich von der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der angewandten Öle und ihrer Zersetzungsprodukte ab, so daß es sich empfiehlt auch hier genaue Zeitangaben zu machen. Die Verseifungsdauer ist bei der Teerzahlbestimmung mit 20 Minuten angegeben. Bei den ozonisierten Ölen hat man unter Umständen mit schwieriger Spaltung und Verseifung zu rechnen, weshalb ich eine Stunde vorschlage. In der Tabelle 3 sind für das Transformatoröl 0,915, Verteerungszahl 0,14, eine Reihe von Werten angegeben, die einerseits nach 2stündigem, andererseits nach 20stündigem Stehen der Lauge von verschiedenen Personen bestimmt wurden. In der ersten Spalte ist die prozentuale Sauerstoffzunahme, die Ozonzahl, verzeichnet. Die zweite Spalte betrifft

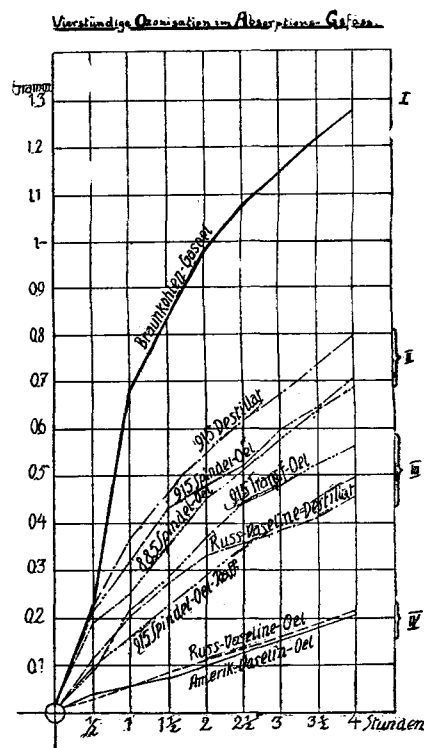


Fig. 3.

²⁰⁾ Nach neuesten Untersuchungen scheint das Oxozone O_4 selbst nicht zu existieren, vgl. Riesenfeld und Schwab, „Die Naturwissenschaften“, S. 470 [1922]. Ber. 55, 2088 [1922].

²¹⁾ Holde, loc. cit. S. 232.

²²⁾ ibid. S. 275.

die Dauer der Verseifung, die dritte die Teerzahl und die vierte das Verhältnis der Teerzahl zur Ozonzahl, die „Spaltungszahl“. Endlich ist noch bei einigen Versuchen die Säurezahl des gewogenen Teers angegeben.

Bei den über Nacht gestandenen Proben wurde im Mittel die Spaltungszahl 1,662 gefunden, während sie nach zweistündigem Stehen

Bei beiden Ölen ist demnach das Verhältnis von Kießlingscher Teerzahl zur Spaltungszahl wie 1:15. Diese Spaltungszahlen geben Anhaltspunkte bei raschen Betriebskontrollen; natürlich sind noch genügend Erfahrungen mit Ölen verschiedener Art²³⁾ und Herkunft zu sammeln. Vorläufig empfehle ich die nachstehende Vorschrift, die sich eng an die Teerzahlbestimmung der Vereinigung der Elektrizitätswerke hält:

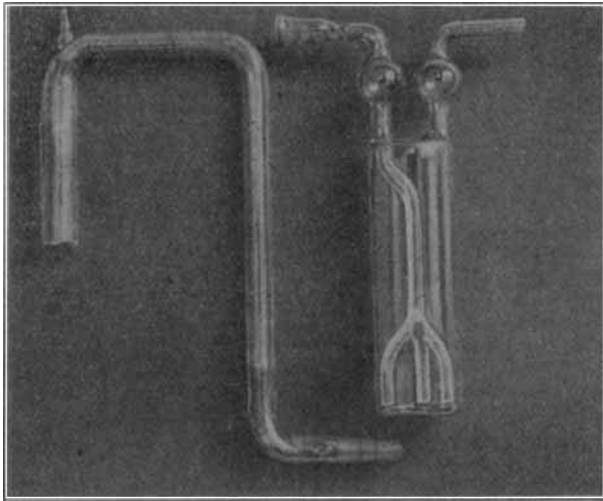


Fig. 4.

Tabelle 3.

Ozonzahl (O)	Ver- seifungs- dauer	Teerzahl (T)	Bestimmt nach Stunden	Spaltungszahl $\frac{T}{O}$	Säurezahl des Teers
0,3928	40 Min.	0,6630	20	1,685	—
0,3388	1 Std.	0,5445	20	1,607	—
0,3548	1 "	0,5990	20	1,688	—
0,4150	1 "	0,6795	20	1,637	123,9
0,3152	1 "	0,5570	20	1,767	—
0,3424	3 "	0,6120	20	1,787	116,9
0,3566	5 "	0,5909	20	1,657	119,2
0,3184	5 "	0,5170	20	1,623	122,7
0,3148	1 "	0,4685	2	2,180	—
0,4676	1 1/2 "	0,9935	2	2,124	—
0,2254	3 "	0,4705	2	2,130	—
0,3858	3 "	0,8450	2	2,190	102,9
0,3188	5 "	0,6740	2	2,110	—

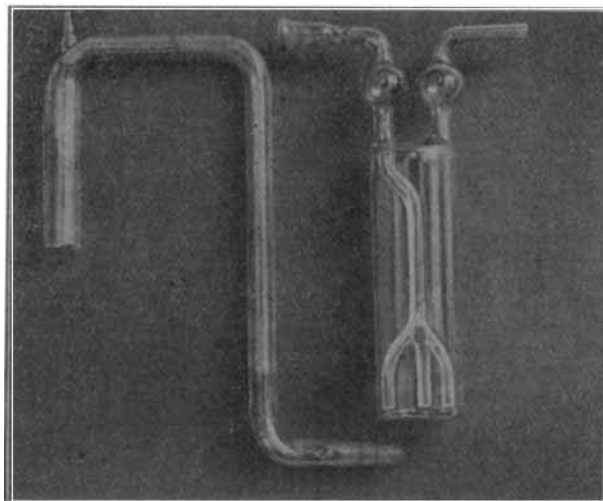


Fig. 5.

im Mittel 2,146 ergo. Auch aus den Säurezahlen des Teers ersieht man, daß bei längerem Stehen noch Neutralstoffe ausgeschieden werden.

Zum Vergleich wurde ein weiteres Transformatorenöl mit der Teerzahl 0,1 he ausgezogen, daß nach zweistündiger Verseifung und zweistündigem Stehen der Lauge folgende Werte zeigte:

Ozonzahl	Teerzahl	Spaltungszahl
0,4284	0,644	1,503
0,4002	0,629	1,571

Gef. Spaltungszahl im Mittel: 1,537.

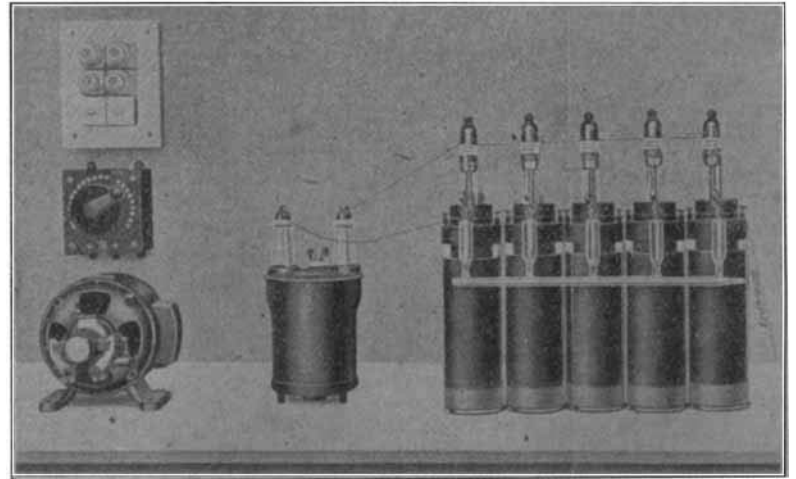


Fig. 6.

„50 g Öl werden eine Stunde mit möglichst genau 3 l Sauerstoff behandelt, der in 3 Ozonelementen ozonisiert wurde. Die erhaltene Gewichtszunahme (halbe Ozonzahl) soll im allgemeinen nicht über 0,3 g betragen. Nach ihrer Bestimmung wird das Öl in dem mit Kühler versehenen Ozonisierungskolben eine Stunde auf siedendem Wasserbad mit 50 ccm einer Lösung erwärmt, welche 1000 Gewichtsteile Alkohol, 1000 Gewichtsteile Wasser und 75 Gewichtsteile Ätznatron enthält. Nach dem Aufsetzen eines Kühlrohres wird das warme Gemisch während 5 Minuten kräftig geschüttelt, alsdann in einen Scheidetrichter übergeführt und nach 2 Stunden ein möglichst großer Anteil der alkoholischen Lauge abfiltriert. 40 ccm des Filtrats werden mit Salzsäure angesäuert, und die Teerstoffe mit 50 ccm Benzol aufgenommen. Die Ausschüttelung mit Benzol erfolgt zweckmäßig dreimal, anfangs mit 50 ccm, die beiden anderen Male mit je 25 ccm Benzol. Die Benzollösung wird alsdann zweimal mit Wasser gewaschen und in einer Glasschale verdunstet. Der Rückstand wird bei 100° etwa 10 Minuten getrocknet, gewogen und auf die gesamte Laugenmenge angerechnet.“

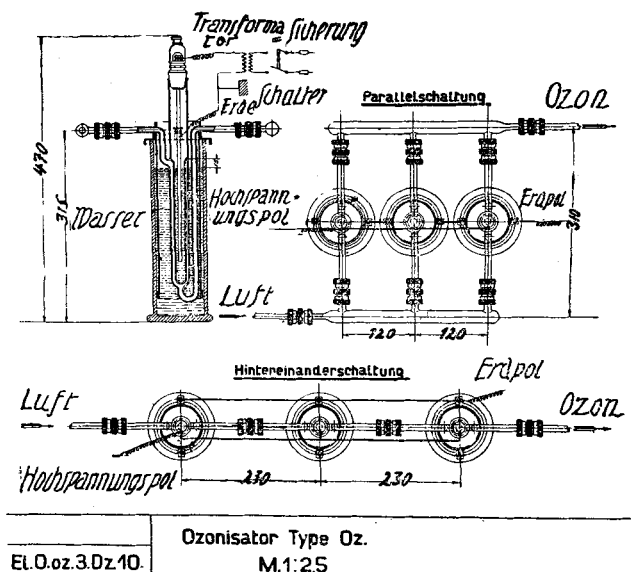


Fig. 7.

Schwarz und Marcusson haben neuerdings²⁴⁾ vorgeschlagen, die Teerzahl des auf 120° erhitzten Transformatorenöles — die sog. „Verteerungszahl“ — ohne Sauerstoffzufuhr zu bestimmen, wie dies bei Turbinenölen nach ihren Anregungen bereits üblich ist. Das Verfahren bedeutet eine wesentliche Vereinfachung des bisherigen, aber die lange Erhitzungsdauer (70 oder 50 Std.) bleibt dieselbe, so daß auch hier die schnelle Bestimmung der Spaltungszahl von Wert sein dürfte.

²³⁾ Z. B. auch mit Turbinenölen.

²⁴⁾ Petroleum 18, 741 [1922].

Tabelle 4.

Anlagen-Type	Apparat-Type*)	Ozon aus	Energie Kw	Ozonmenge stdl. kg	Ozonkonzentration	Anlagekapital M.	Kostenanteile				Kosten f. 1 kg Ozon M.	Erford. Sauerstoffmenge m ³ /Std.	Bemerkungen
							Kraft 1 Kw-Std. = 1 M.	Löhne M.	Amortis. u. Verz. 16 %	Sauerstoff			
Mittl. Anlage	ORA 6	Luft	100	2,8	3 g/m ³ = 0,17 Vol.-% = 0,3 Gew.-%	13 500 000	36,—	16,—	98,—	—	150,—	—	Einschl. Kompressorarbeit u. d. Umform. u. Transf.-Verluste
Mittl. Anlage	UORA 6	Sauerstoff	100	14	40 g/m ³ = 1,9 Vol.-% = 2,75 Gew.-%	15 000 000	7,15	9,45	21,6	14,—	52,2	14	Wiederverwendung d. nicht verbrauchten Sauerstoffs i. Kreislauf m. entspr. Zusatz. Flaschensauerstoff. 1 m ³ = M. 14.—.
Mittl. Anlage	UORA 6	Sauerstoff	100	14	40 g/m ³ = 1,9 Vol.-% = 2,75 Gew.-%	13 000 000	7,15	6,45	18,6	50,5	82,60	354	Ohne Kreislauf. Eig. Sauerstoffanlage. 1 m ³ = M. 2.—.
Große Anlage	ORA 6	Luft	2000	60	3 g/m ³ = 0,17 Vol.-% = 0,3 Gew.-%	100 000 000	33,5	13,—	33,5	—	80,—	—	Einschl. Kompr.-Arb. u. d. Umform. u. Transf.-Verluste.
Große Anlage	UORA 6	Sauerstoff	2000	280	40 g/m ³ = 1,9 Vol.-% = 2,75 Gew.-%	200 000 000	7,15	9,45	14,4	6,—	37,—	282	Kreislauf. Eigene Sauerstoffanlage. 1 m ³ = M. 2.—.
Große Anlage	UORA 6	Sauerstoff	2000	280	40 g/m ³ = 1,9 Vol.-% = 2,75 Gew.-%	125 000 000	7,15	6,45	9,—	50,5	73,1	7050	Ohne Kreislauf. Eig. Sauerstoffanlage. 1 m ³ = M. 2.—.

*) Apparat ORA 6 = Aluminiumpole und Glaszylinder, UORA 6 = Glaspole.

Im Zusammenhange mit dem Vorstehenden sei noch erwähnt, daß man nach der Vorschrift der genannten Autoren das in einen Scheidetrichter gegossene Flüssigkeitsgemisch „über Nacht“ absitzen läßt, worauf das Laugefiltrat mit 30 ccm leichtsiedendem Benzin ausgezogen wird. Der Benzinauszug wird nochmals mit 10 ccm 50%igem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge behandelt und die alkoholische Schicht mit der Teerseifenlösung vereinigt, die danach angesäuert wird. Schwarz und Marcusson verfahren in dieser Weise, weil durch das Ausschütteln mit Benzin der Seifenlösung hartnäckig anhaftende Neutralstoffe entzogen werden; andererseits geht aber infolge von Dissoziation eine kleine Menge von Teersäuren in das Benzin über. Vielleicht empfiehlt sich diese Modifikation auch bei der Spaltungszahlbestimmung, worüber jedoch noch keine endgültigen Ergebnisse vorliegen.

Die benutzte Ozonapparatur war eine von Siemens & Halske bezogene Laboratoriumsanlage, welche 3–4%iges Ozon lieferte und sich sehr gut bewährt hat. Aus den Abbildungen (Fig. 6 und 7) geht das Prinzip ohne weiteres hervor; durch Einschaltung der sehr praktischen „Ozonelemente“ kann man die Anlage vergrößern. Ein Element kostet zurzeit 625 M., eine „OZ3“-Anlage 8900 M., sofern Wechselstrom zur Verfügung steht; Gleichstrom muß erst umgeformt werden, was die genannte Apparatur um etwa 10000 M. verteuert. Der stündliche Sauerstoffdurchgang (meist 3–6 l) kann mit einem „Rotamesser“ oder einem kapillaren Strömungsmesser²⁵⁾ konstant gehalten werden. Ersterer ist von Harries häufig verwandt worden²⁶⁾; der von den „Deutschen Rotawerken G. m. b. H.“ in Aachen fabrizierte Gasmesser besteht aus einem Meßrohr, in dem sich ein Schwimmer in einer der jeweilig durchströmenden Gasmenge entsprechenden Höhenlage einstellt. Der Schwimmer rotiert freischwebend und sichtbar im Gastrom, ohne die Rohrwandung zu berühren; die auf dem Meßrohr angebrachte Skala gestattet den Durchgang des Gases pro Stunde sofort abzulesen.

Das Ozon scheint übrigens neuerdings durch die Einführung von Hochfrequenzströmen billiger zu werden. Einer ausgiebigen Verwendung des Ozons für großtechnische Zwecke stand bisher immer noch entgegen, daß die Herstellung größerer Mengen Ozon sehr große und kostspielige Apparaturen erfordern. Durch Arbeiten, die an der Danziger Technischen Hochschule von Prof. v. Wartenberg in Gemeinschaft mit Dipl.-Ing. Starke durchgeführt sind, ist es nach meinen Informationen gelungen, die Leistungsfähigkeit einer Ozonapparatur so zu erhöhen, daß etwa bei gleicher Dimensionierung gegenüber den üblichen Verfahren das 20–100fache an Ozon gewonnen werden kann, so daß die Anlagekosten etwa auf den 5.–3. Teil zurückgehen. Dabei konnte die Energieausbeute noch etwa um 10–20% verbessert werden, so daß sich der Gesamtgestehungspreis für Ozon wesentlich reduziert. Über das Wesen des Verfahrens will Herr Prof. v. Wartenberg auf der Tagung der Bunsengesellschaft in Leipzig berichten.

Herr Dr. Erlwein, Siemensstadt, war so liebenswürdig, mir auf meine Bitte die nachstehende Tabelle 4 zur Verfügung zu stellen, aus der die heutigen Kosten für 1 kg Ozon in mittleren und großen Anlagen für eine Stundenleistung von 2,8–280 kg Ozon, ersichtlich sind. Dabei ist der Preis der Kilowattstunde mit 1 M. eingesetzt; bei höheren Preisen ist der betreffende Wert entsprechend zu multiplizieren. Es ist klar, daß eine Verbilligung der sehr erheblichen Kosten von großer Bedeutung sein würde.

²⁵⁾ Vgl. Riesenfeld, Zeitschr. für komprimierte und flüssige Gase 21, 77.

²⁶⁾ Harries, Untersuchungen über das Ozon, S. 283.

Bei der Ausführung dieser Arbeiten wurde ich von den Herren Dr. A. Hollander, cand. chem. W. Flemming und cand. chem. Arendt aufs beste unterstützt, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle aufrichtigen Dank sage. Die vorgetragenen Versuche und ihre Auswertung haben noch programmatischen Charakter; näheres sollen erst weitere Untersuchungen erbringen. Aber ich glaube gezeigt zu haben, daß der Harriesschen Reaktion auch auf dem Gebiete der Erdölchemie erfolgversprechende Bedeutung zukommt. [A. 196.]

Neue Apparate.

Ein neuer Leistungsmesser mit Schreibvorrichtung für Dampfkessel.

Dem gesteigerten Bedürfnis nach weitestgehender Kontrolle über die Geschehnisse im Kesselhaus ist die Gehre-Dampfmesser-Gesellschaft, Berlin N 31, jetzt dadurch nachgekommen, daß sie ein Instrument herausgebracht hat, durch das der Verlauf der Belastung jedes einzelnen Kessels jederzeit kontrollierbar ist. Nebenstehend geben wir eine Abbildung der neuen Type B-E-R. Die Handhabung und Zuverlässigkeit ist die gleiche wie bei der bisherigen Gehreschen Dampfkuhr (Type B E). Die Neuerung besteht in einer Registriervorrichtung, so daß die jeweilige Inanspruchnahme des betreffenden Kessels, an den der Apparat angeschlossen ist, nicht nur durch die Zeigerstellung angezeigt, sondern auch auf dem Diagramm registriert wird. Der Betriebsleiter hat also die Möglichkeit, an Hand der Diagramme jederzeit nachzuprüfen, welchen Anteil jeder einzelne Kessel an der Gesamtdampferzeugung gehabt hat. Für diese neue Type werden die Vorzüge der übrigen Gehre-Dampfmesser angegeben, nämlich:

Ein Apparat kann für beliebig viele Meßstellen benutzt werden. — Derselbe Apparat ist für Messungen beliebiger Mengen zu verwenden. — Keine Störung in der Dampfantnahme bei Einbau und Außerbetriebsetzung. — Keine Veränderung der Rohrleitung beim Einbau bei normalen Geschwindigkeiten. — Der Apparat liegt nicht im Dampfraum, bleibt folglich kalt, und ist fast keiner Abnutzung unterworfen. — Die garantierte Fehlergrenze beträgt $\pm 4\%$.

Für Gesamt mengenbestimmungen, für Kostenberechnungen, auch bei in weiten Grenzen schwankendem Dampfdruck, empfiehlt die Gehre-Dampfmesser-Gesellschaft ihre Apparate der Typenreihe A mit planimetrierbaren Diagrammen und selbsttätiger Zählvorrichtung.

