

Die elektrische Leitfähigkeit von Thallium-Bleilegierungen benutzen Gürtler und Schulze²⁷⁸⁾ zur Untersuchung des Zustandsdiagramms, während Skaupy²⁷⁹⁾ die Leitfähigkeit von Amalgamen hinsichtlich Elektronenkonzentration und Überführung des gelösten Metalls untersucht. Kraus und Lucasse²⁸⁰⁾ weisen den metallischen Charakter der Leitfähigkeit von in Ammoniak gelösten Alkalimetallen nach, indem sie aus der Konzentrationsabhängigkeit auf freie Elektronen schließen.

Für die Verwendbarkeit von Graphit in galvanischen Elementen mit alkalischen Elektrolyten ist nach Drucker und Ruff²⁸¹⁾ seine Adsorptionsfähigkeit und sein Leitvermögen maßgebend, Eigenschaften, die jedoch nur in Mischungen gleichmäßig ausgeprägt sind. Baur²⁸²⁾ ist es gelungen, haltbare Brennstoffketten von technischer Brauchbarkeit herzustellen, bei denen nur die Wirtschaftlichkeit in Frage steht. Die biologische Stromerzeugung, die er an angeschnittenen Äpfeln studiert hat, ahmt Beutner²⁸³⁾ durch Ölketten (Anilin u. ä.) nach, für die die Nernstschen Formeln gelten. Coehn²⁸⁴⁾ weist die elektrostatische Ladung elektrolytisch entwickelter Gasblasen durch ihr Verhalten an den Elektroden nach. Bodenstein²⁸⁵⁾ weist nach, daß kathodischer Wasserstoff als Atom durch Eisen diffundiert, dann aber zweiatomig wieder austritt. Er findet weiter für die Diffusionsgeschwindigkeit $\log D = \frac{\epsilon}{m} + \alpha$, jedoch mit dem Zahlenwert $m = 0,1-0,9$ statt 0,057. In binären Legierungen, die im allgemeinen das Potential des unedleren Bestandteils haben, sind nach Tammann²⁸⁶⁾ zu dessen Schutze um so mehr Atome des edleren Bestandteils nötig, je unedler jener ist. Polanyi²⁸⁷⁾ fordert theoretisch einen „baryelektrischen“ Effekt bei Druck auf eine Lötstelle. Die Entladung eines negativ geladenen Elektroskops durch Ammoniumamalgam führt Aronheim²⁸⁸⁾ auf einen Lenardeffekt zurück, der sich auch beim Durchleiten von Gasen durch Quecksilber reproduzieren läßt. [A. 206.]

Das Verhalten des Montanwachses bei der trockenen Destillation.

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON.

Beitrag zur Frage der Erdölbildung.

Mitteilung aus dem Staatl. Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 6./9. 1923.)

Vor zwei Jahren wurde vom Verfasser gemeinsam mit M. Picard nachgewiesen¹⁾, daß sich beim Schwelen der Braunkohle beträchtliche Mengen fester und flüssiger Ketone bilden, welche in den Braunkohlenteer übergehen. Die festen Ketone wurden als Montanon angesprochen und auf das in der Kohle enthaltene Montanwachs als Muttersubstanz zurückgeführt. Bezüglich der flüssigen Ketone war noch zu entscheiden, ob sie aus den festen durch Spaltung hervorgegangen seien, oder ob sie den nichtwachsartigen, aus Lignin und Cellulose gebildeten Bestandteilen der Braunkohle ihre Entstehung verdankten.

Zur Klärung der Sachlage wurde Montanwachs (roh) unmittelbar der trockenen Destillation unterworfen. Aus 100 g Wachs wurden 78 g dunkelgrünes, breiig erstarrendes Destillat und 8 % Rückstand erhalten. Das Destillat wurde dann nach Hönig und Spitz in verseifbare und unverseifbare Anteile geschieden. Der Gehalt an Verseifbarem betrug nur etwa 10 %, während Rohmontanwachs zu etwa zwei Dritteln aus Säuren besteht. Mithin hat bei der trockenen Destillation eine starke Zunahme des Unverseifbaren auf Kosten der Säuren stattgefunden. Das Unverseifbare wurde mit Aceton bei 0° in feste und ölige Stoffe (etwa gleiche Mengen) zerlegt. Bei weiterem Abkühlen der Acetonlösung auf -10° schieden sich halb feste Massen ab, die aber ihrer geringen Menge wegen für die weitere Untersuchung nicht berücksichtigt wurden. Die Eigenschaften der festen und flüssigen Anteile sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Prüfung auf Ketone erfolgte, nach Grün und Ulbrich, durch Bestimmung der Acetylzahl vor und nach dem Hydrieren. Die Differenz beider Zahlen bietet ein Maß für den Gehalt an Ketonen, insofern diese durch die Hydrierung in acetylierbare Alkohole übergehen. Der gegen dieses Verfahren von Pfaff und Kreutzer²⁾ erhobene Einwand, die

entstehenden hochmolekularen Alkohole seien unter Umständen schwer acetylierbar, ist hinfällig. Wurde doch von Grün und Ulbrich nachgewiesen, daß Montanol, der höchstmolekulare hier in Betracht kommende Alkohol mit 57 Kohlenstoffatomen, quantitativ acetylierbar ist. Man ersieht aus der Tabelle, daß beim Destillieren des Montanwachses nicht nur feste, sondern auch flüssige Ketone, und zwar in beträchtlicher Menge, entstanden sind. Vergleicht man die erhaltenen Werte mit den früher bei Untersuchung des Unverseifbaren zweier Braunkohlenteere gewonnenen Ergebnissen (in der Tabelle mit aufgeführt), so ergibt sich ziemlich weitgehende Übereinstimmung. Daraus ist zu schließen, daß die beim Schwelen der

Tabelle 1.

Eigenschaften des Unverseifbaren von Montanwachsendestillat und Braunkohlenteer.

Material	Schmelzpunkt C°	Lichtbrechungs- zahl Sk. T. 90° C	Jod- zahl	Acetylzahl			Differenz b— a
				a) un- sprügl. Produkt	b) hy- driertes Produkt		
Unverseif- bare feste Anteile	Montan- wachsendestillat	53—55	4,2	34	6,6	15,7	9,1
	Generator- teer	54—57	6,3	29	8	18	10
	normaler Schwelteer	54—57	1,5	15	7	26	19
Unverseif- bare flüssige Anteile	Montan- wachsendestillat	—	—	73,5	25,4	48	22,6
	Generator- teer	—	—	72	81	49	18
	normaler Schwelteer	—	—	54	25	45	20

Braunkohle entstehenden Ketone, und zwar sowohl die festen wie auch die flüssigen, in der Hauptsache auf das in den Kohlen enthaltene Montanwachs zurückzuführen sind. Die flüssigen Ketone sind aus festen durch Spaltung entstanden.

Die Bildung von Ketonen bei der Zersetzung des Montanwachses ist beachtenswert im Hinblick auf die Frage nach der Entstehung des Erdöls. Denn Montanwachs ist mit den Fettstoffen, welche nach der herrschenden Engler-Höferschen Theorie zur Bildung des Erdöls führen und z. B. im Faulschlamm vorkommen, nahe verwandt, wenn nicht identisch.

Daß bei der Erdölbildung zunächst Ketone entstehen, ist schon im Jahre 1908 von Künkler und Schwedhelm angenommen worden³⁾. Nach der Künkler-Schwedhelm'schen Theorie sollen die Fettstoffe unter dem Einfluß des überall vorhandenen kohlensauren Kalkes zunächst in Kalksalze übergehen, welche dann unter Bildung von Ketonen und Calciumcarbonat zerfallen. Aus den Ketonen sollen weiterhin die Kohlenwasserstoffe des Erdöls entstehen.

Gegen diese Anschauung hat schon C. Engler mit Recht geltend gemacht⁴⁾, daß die zu erwartenden großen Lager fettsaurer Kalksalze nirgends in der Natur anzutreffen wären. Später haben A. Grün und Th. Wirth darauf hingewiesen, daß hochmolekulare Fettsäuren in Gegenwart von Katalysatoren ohne weiteres zur Ketonbildung befähigt sind, so daß sich die Annahme einer intermediären Bildung fettsaurer Salze erübrigt. Obige Versuche über die Montanwachsendestillation zeigen, daß schon das Wachs als solches bei der trockenen Destillation Ketone liefert⁵⁾. Es ist nun auch noch gelungen, geringe Mengen von Ketonen in verschiedenen Erdölprodukten unmittelbar nachzuweisen. Geprüft wurden zwei Rohozokerite (von Galizien und Tscheleken), ein Paraffin und sieben Öle (zwei Rohöle, ein Gasöl, ein Maschinenöl und drei Zylinderöle). Die Untersuchung auf Gegenwart von Ketonen, erfolgte wiederum nach dem Verfahren von Grün und Ulbrich. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die höchsten Differenzahlen (2,8—3,8) gaben der galizische Ozokerit und zwei Zylinderöle. Hier ist also mit der Gegenwart von Ketonen zu rechnen. Trotzdem kann man nicht ohne weiteres mit Künkler und Schwedhelm schließen, daß die Ketone eine wichtige Rolle bei der Erdölbildung gespielt haben, und daß sie durchweg als Vorstufen der Erdölkohlenwasserstoffe anzusehen sind. Denn die Erdölbildung verläuft in der Regel

¹⁾ Seifensieder-Zeitung 1908, Nr. 47, 48 u. 49.

²⁾ Engler-Höfer, Das Erdöl, I, 408.

³⁾ Daß bei der Wasserdampfdestillation des Montanwachses Ketonbildung erfolgt, haben schon früher Grün und Ulbrich nachgewiesen.

²⁷⁸⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 104, 269 [1923]. ²⁷⁹⁾ Phys. Ztschr. 21, 597 [1920]. ²⁸⁰⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 43, 2529 [1921]. ²⁸¹⁾ Helios 28, 565 [1923]. ²⁸²⁾ Ztschr. f. Elektrochem. 27, 194, 199 [1921]. ²⁸³⁾ Ztschr. f. Elektrochem. 28, 483 [1922]. ²⁸⁴⁾ Chem.-Ztg. 46, 885 [1922]. ²⁸⁵⁾ Ztschr. f. Elektrochem. 28, 517 [1922]. ²⁸⁶⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 118, 93 [1921]. ²⁸⁷⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 97, 459 [1921]. ²⁸⁸⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 97, 95 [1921].

¹⁾ Angew. Chem. 34, 201 [1921].

²⁾ Angew. Chem. 36, 438 [1923].

unter Überdruck, bei dem hochmolekulare Ketone nicht unzersetzt destillieren. In dieser Hinsicht ist lehrreich ein Vergleich des Keton-gehaltes der aus Erdöl und der aus Braunkohlenteer gewonnenen Mineralöle. Letztere, die bei gewöhnlichem Atmosphärendruck entstehen, sind weit reicher an Ketonen, wie aus einem Vergleich der Tabellen 2 und 3 hervorgeht.

Tabelle 2.

Acetylzahlen von Erdölprodukten vor und nach dem Hydrieren.

Material	Acetylzahlen		Differenz b — a
	a) ursprüngliches Produkt	b) hydriertes Produkt	
Galizischer Ozokerit . . .	2,2	5	2,8
Tscheleken-Ozokerit . . .	0	0	0
Harparaffin S.P. 50/51 C°	0,7	1,25	0,5
Wietzer Rohöl	1,4	3,4	2
Lima Rohöl (von Leichtöl befreit)	9,6	9,6	0
Gasöl aus columbischem Rohöl	2,4	2,6	0,2
Maschinenöl	5,7	6,7	1,2
Zylinderöl	5	8,8	3,8
desgl.	6	9	3
desgl.	9,5	10	0,5

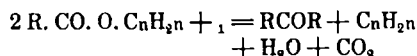
Künkler und Schwedhelm sind zu ihrer Theorie dadurch geführt worden, daß sie sich sagten, Fette und Fettsäuren seien keine Dauerstoffe, wohl aber die fettsauren Kalksalze. Folgerichtig mußten sie dann diesen Kalksalzen sowie den weiterhin aus den Kalksalzen ableitbaren Ketonen eine wesentliche Rolle bei der Erdölbildung zuschreiben. Tatsächlich sind die zur Erdölbildung in der Natur befähigten Dauerstoffe hochmolekulare Wachse, wie sie sich z. B. im Faulschwamm und den Supropeliten vorfinden. Diese Wachse dürften zum Teil aus Glyceridfetten während des Fäulnisprozesses entstanden

Tabelle 3.

Acetylzahlen von Braunkohlenteerölen und Schwelparaffin vor und nach dem Hydrieren.

Material	Herkunft	Acetylzahlen		Differenz b — a
		a) ursprüngliches Produkt	b) hydriertes Produkt	
Braunkohlen- teeröle	Riebeckische Montanwerke	7,5	16	8,5
	Zeitz	8	12	4
	unbekannt	10,9	24,6	13,7
Schieferöl	Riebeckische Montanwerke	13,9	20,4	7,5
	Messel	14,6	22	7,4
Schwelparaffin S.P. 40 C°	Zeitz	0	3,5	3,5

sein. Die Zersetzung der Wachse kann in der Natur, je nach den Bedingungen, in verschiedener Weise erfolgen. Entweder je ein Molekül Wachsester spaltet Kohlensäure ab unter Bildung von gesättigten Paraffin- bzw. Naphthenkohlenwasserstoffen, oder zwei Moleküle Wachsester liefern ein Molekül Kohlensäure unter gleichzeitiger Bildung von Ketonen und Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n} entsprechend der Gleichung:



Letztere Reaktion tritt bei Estern nach Sabatier und Mailhe besonders in Gegenwart katalytisch wirkender Metalloxyde ein.

In beiden Fällen entstehen also unmittelbar Kohlenwasserstoffe. Der Reaktionsverlauf wird sich noch mehr zugunsten der Kohlenwasserstoffbildung verschieben, wenn die Reaktion unter Druck verläuft. Es erscheint daher bedenklich, anzunehmen, daß allgemein die Erdölkohlenwasserstoffe erst sekundär aus Ketonen hervorgegangen sind. Kohlenwasserstoffe und Ketone bilden sich vielmehr nebeneinander, letztere als untergeordneter Bestandteil. Bei fortschreitender Druck- und Temperatursteigerung zersetzen sich die Ketone mehr und mehr, indem sie in flüssige, niedriger molekulare Kohlenwasserstoffe übergehen, die hochmolekularen Paraffine des Erdöls (Protoparaffine) entstehen nicht aus Ketonen, bilden sich vielmehr unmittelbar aus den Wachsestern. Demgemäß erhielten Grün

und Wirth⁶⁾ beim Destillieren von Pentatriakontanon unter Atmosphärendruck lediglich flüssige Kohlenwasserstoffe. Eine weitere Bestätigung bieten die beiden nachfolgend beschriebenen unter Verwendung von Katalysatoren vorgenommenen Versuche:

Stearon wurde unter Zusatz von 33 % Kieselgur (ungeglüht) zehn Stunden am Dephlegmator zum Sieden erhitzt. Das weiche Reaktionsprodukt wurde mit kaltem Aceton digeriert, wodurch mineralölartig aussehende Öle in Lösung gebracht wurden. Im Rückstand fand sich neben Kieselgur Stearon, Paraffin war nicht entstanden.

Eine andere Probe des Stearons wurde bei Gegenwart von 10 % Ton unter Atmosphärendruck destilliert. Die Destillate bestanden wiederum nur aus Ölen und unzersetztem Keton.

Während also die Ketone zur Bildung von Protoparaffin unter den angegebenen Bedingungen nicht befähigt sind, läßt sich Montanwachs unmittelbar durch Erhitzen mit Kieselgur in erdwachsartige Kohlenwasserstoffe überführen. Hierüber wird später berichtet werden.

[A. 182.]

Einige industrielle Anwendungen von Silica Gel.

Von Dr. F. MEYER, Heidelberg.

(Eingeg. 21./P. 1923.)

Eine unter diesem Titel von der Silica Gel Corporation in Baltimore im September 1921 veröffentlichte, schön ausgestattete Broschüre enthält bemerkenswerte Angaben über dieses neue Produkt, das berufen scheint, in der chemischen Industrie eine Rolle zu spielen. Ich gebe daher im Interesse meiner Fachgenossen den Inhalt der Broschüre im Auszuge wieder unter Benutzung eines von derselben Firma im Juli d. J. herausgegebenen Sonderabdrucks eines von Ernest B. Miller vor dem „American Institute of Chemical Engineers“ gehaltenen Vortrags über das Raffinieren und die Gewinnung von Petroleumprodukten mit Silica Gel¹⁾.

Silica Gel ist eine harte, glasartige Kieselsäure, die wie reiner Quarzsand aussieht, sich aber von diesem durch äußerst poröse Struktur und besonders durch die Größe und die gleichförmige Anordnung der Poren unterscheidet.

Es wird durch Mischen von molekularen Mengen einer Natrium-silicatlösung (Wasserglas) und Schwefelsäure hergestellt. Das Gemisch gerinnt nach mehreren Stunden zu einer Hydrogel genannten Gallerte, die in etwa zöllige Stücke gebrochen und gründlich ausgewaschen wird zur Entfernung von Natriumsulfat und überschüssiger Schwefelsäure. Sie wird darauf vorsichtig bis zum konstanten Volumen getrocknet, das etwa 10 % des ursprünglichen beträgt. Dieses Silica Gel wird dann dadurch aktiviert, daß seine Poren von ultramikroskopischer Größe, die etwa 41 % seines Gesamtvolumens betragen und bis zu 41 % seines Eigengewichtes Wasser enthalten können, durch weiteres Erhitzen evakuiert werden.

Da die Poren im Ultramikroskop nicht sichtbar sind, läßt sich ihre Größe nicht bestimmen, man kann aber berechnen, daß 1 g Silica Gel eine innere Oberfläche von annähernd 450 qm darbietet. Auf diese große Oberfläche und die Capillarwirkung der Poren sind die charakteristischen Merkmale des Materials zurückzuführen, und es ist ein glücklicher Umstand, daß es gleichzeitig gegen die meisten Chemikalien und gegen hohe Temperaturen so widerstandsfähig ist, daß es fast allgemein gebraucht werden kann ohne Schaden für sich oder für die Produkte, mit denen es in Berührung kommt. Man kann daher vorläufig auch noch nichts über seine Lebensdauer im Betrieb sagen, obgleich die ersten Versuche zur Verwendung von Silica Gel als Adsorptionsmittel schon im Sommer 1918 stattgefunden haben. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint es sich im Gebrauch nicht zu verändern.

Silica Gel kann für folgende Zwecke Verwendung finden:

- I. für die Adsorption von Gasen,
- II. für die Adsorption von Flüssigkeiten,
- III. als Katalysator,
- IV. als Träger für Katalysatoren.

Wenn Luft oder ein ähnliches Gas, das Dämpfe einer flüchtigen Flüssigkeit enthält, wie z. B. Wasser, Äther, Alkohol, Schwefeldioxyd usw., mit Silica Gel in Berührung kommt, so wird der Flüssigkeitsdampf von ihm selektiv aufgenommen oder adsorbiert, während die Luft, aus der die Dämpfe entfernt sind, unverändert durch das Gel hindurchgeht. Die adsorbierten Stoffe können aus dem Gel leicht und billig ausgetrieben und in reinem Zustande gewonnen werden.

⁶⁾ Berl. Ber. 53, 1301 [1920].

¹⁾ Der sich auf die Petroleumraffinerie beziehende Teil wird auszugswise in der Zeitschrift „Brennstoff-Chemie“ erscheinen.