

daß man es in der Hand hat, welche Verunreinigungen man nach der Aufnahme in der Analysensubstanz in Kauf nehmen will<sup>9)</sup>.

Dieser Apparat ist jedoch, wie wohl alle Apparate mit feststehendem Kristall, für quantitative Versuche nicht brauchbar. Die Divergenz des Röntgenstrahlenbüschels, die erforderlich ist, um die nötige Breite der Incidenzwinkel zu erzielen, wird dadurch erhalten, daß man den Brennfleck auf der Antikathode sehr breit macht. Dabei kommt dann heraus, daß von sämtlichen Wellenlängen, die jeder einzelne Punkt der Antikathode strahlt, immer nur eine einzige Wellenlänge an einem bestimmten Punkte des Kristalls zur Reflektion gelangt. Wenn nun die Analysensubstanz die Antikathodenfläche praktisch ganz gleichmäßig bedeckt, was sich meistens leicht erreichen läßt, so muß außerdem noch die Stromdichte an allen einzelnen Stellen des Brennflecks genau gleich sein, wenn man aus der Intensität der emittierten Strahlung auf die Mengenverhältnisse zwischen den Atomarten in der Analysensubstanz schließen will, da ja für die Strahlung jeder einzelnen Stelle des Brennflecks die Anzahl der in der Zeiteinheit auffallenden Elektronen maßgebend ist. Ein Apparat mit feststehendem Kristall kann also nur insoweit quantitative Resultate liefern, als man annehmen kann, daß die Stromdichte im Brennfleck streng gleich ist, und diese Forderung ist nach Versuchen von Stranski und mir immer nur für ein sehr kleines Gebiet erfüllt. Die aus diesem kleinen Gebiet kommenden Strahlen haben aber eine geringe Divergenz, so daß der Spektrograph von ihnen nur ein kleines Spektralgebiet umfaßt. Die Stromdichte innerhalb des Brennflecks kann sich während einer Aufnahme durch geringe Schwankungen im Vakuum verändern. Zur Verwendung nach der obengenannten quantitativen Analysenmethode von D. Coster dürfte der Apparat wohl praktisch hinlänglich brauchbar sein, jedoch zu einer allgemeinen Methode der quantitativen Analyse durch photometrische Vergleichung auch beträchtlich voneinander entfernter Linien hat er sich als ungeeignet erwiesen.

Dieser Nachteil fällt bei den Apparaten mit Drehkristall fort, da diese im Prinzip mit einem punktförmigen Brennfleck arbeiten, dessen gesamte den in Frage kommenden Raumwinkel durchsetzende Strahlung am Kristall zur Reflektion gelangt. Hierbei wird dann, den idealen Fall eines parallelen Strahlenbündels vorausgesetzt, bei jeder Stellung des Kristalls nur eine Wellenlänge reflektiert, aber dafür entsprechend der Intensität, mit der sie vom ganzen Brennfleck ausgestrahlt wird, so daß quantitative Vergleichen zwischen Linienintensitäten und durchschnittlichen Atomdichten auf dem Brennfleck möglich werden. Die Anordnung hat den Nachteil, daß praktisch längere Strahlenwege als bei Apparaten mit feststehendem Kristall notwendig werden, und daß die Energieausnutzung eine schlechtere wird. Die Aufgabe, durch Röntgenspektroskopie zu erschöpfenden qualitativen und quantitativen Analysen zu gelangen, wird wohl durch die Konstruktion eines Apparates gelöst werden, der gleichzeitig durch geringe Umstellungen nach der Drehkristallmethode und der Fokustkristallmethode arbeiten kann. Wissenschaftlich wäre mit solch einem Apparat das Problem der Röntgenemission chemisch hoch komplizierter Systeme unter verschiedenen Erregungsbedingungen zu lösen. [A. 92.]

## Fortschritte und Änderungen auf dem Gebiete des Erdöls.

Von Dr. WILH. FRANCKENSTEIN, Berlin.

(Eingeg. 11./4. 1924)

In den letzten 10—15 Jahren sind auf den Gebieten der Gewinnung, Verarbeitung und Verwertung des Erdöls und der damit zusammenhängenden Fabrikationszweige eine Reihe wichtiger Verfahren bekanntgeworden, welche aber in der in- und ausländischen Literatur so zerstreut behandelt sind, daß eine Zusammenfassung erwünscht erscheint.

Bis ungefähr 1910 waren die Vereinigten Staaten, Rußland, Rumänien, Galizien und die Sundainseln die Hauptgewinnungsgebiete

<sup>9)</sup> Gegenüber der früheren Beschreibung dieses Apparates soll nachgetragen werden, daß nach gemeinsam mit Herrn Stranski ausgeführten Versuchen jede Kühlung der Kathode entbehrlich ist, wenn man den Wolframdraht mit seinem Schirm so anordnet, daß er von zwei langen Metalldrähten, die am anderen Ende auf einen Glasstutzen aufgestützt sind, getragen wird, so daß die am Glühdraht durch den Glühstrom und etwa durch Ionenstoß entstehende Wärme von den langen tragenden Metalldrähten ausgestrahlt wird. Der Firma C. H. F. Müller, Hamburg, sei für die kostenlose Überlassung einer solchen Kathode von Herrn Stranski und mir bestens gedankt. Der Apparat arbeitet jetzt nur noch mit einer einzigen Kühlung, die auf Erdpotential liegt, indem das aus der Antikathode austretende Kühlwasser durch den Kühlraum um den Röhrenmantel herumgeleitet wird.

für Erdöl; durch den Weltkrieg aber und die Erschließung bedeutender Vorkommen in anderen Ländern hat sich das Bild ganz beträchtlich verschoben. Einen ungeahnten Aufschwung hat besonders die Erdölproduktion in Mexiko angenommen, dessen Förderung mehr als das Fünfzigfache gegenüber 1910 beträgt (s. Tabelle).

Die deutsche Erdölgewinnung ist durch den Verlust der Pechelbronner Betriebe an Frankreich auf ungefähr ein Viertel der Förderung zusammengeschrumpft, nachdem sie auf etwa 140 000 t gesteigert worden war. Diese Steigerung war bedingt durch Einführung des Schachtbauverfahrens<sup>1)</sup>. Hier ist der Erdölgewinnung ein ganz neuer Weg gewiesen, der darauf hinausgeht, entweder die scheinbar erschöpften bergmännisch gewonnenen Ölsande über Tage zu verarbeiten oder die Auswaschung der Sande in der Grube<sup>2)</sup> unmittelbar vorzunehmen. Trotz der großen Gefahren<sup>3)</sup>, welche das Schachtbauverfahren infolge der Anwesenheit der explosiblen Grubengase, Benzin- und Öldämpfe und infolge des minder festen Gesteins in sich birgt, ist die Technik doch zu dieser Art der Erdölgewinnung übergegangen, und es ist wohl berechtigt, diesem Verfahren die zukunftsreichsten Aussichten zuzusprechen. Das Jahr 1922 erbrachte im Elsaß allein 70 000 t Öl im Schachtbetrieb.

Einer Destillation hat fast in allen Fällen die Entwässerung des Rohöls voranzugehen, um ein ruhiges und stoßfreies Arbeiten in der Blase zu erzielen. Die Entwässerung bietet, besonders wenn Wasser und Öl zusammen mit Staub und sonstigen Verunreinigungen in Form von Emulsionen vorhanden sind, häufig sehr große Schwierigkeiten. Bewährt hat sich ein Kolonnenaufsatz nach F. Frank<sup>4)</sup>; hier strömen die heißen abgehenden Leichtöldämpfe dem Rohprodukt entgegen, wodurch Wasser und Leichtöl aus dem Öl entfernt werden, ehe es in die Blase gelangt. Auch mittels Druckfiltration<sup>5)</sup> durch ein Filter, welches in mehreren Schichten Sägemehl, Filzplatten u. dgl. trägt, ist bei einem Druck von etwa 2 Atm. eine Zerstörung der Emulsion und damit Trennung von Wasser und Öl durchzuführen. Young (Fellner und Ziegler) läßt besonders schlecht zu trennende Öle in eine von außen beheizte Drehtrommel einfließen, wodurch das in dünner Schicht auslaufende Material einer ruhigen Destillation unterworfen wird. Bansen entwässert Rohprodukte durch Einleiten von heißen Gasen. In ähnlicher Weise verfährt W. Friedmann, Buenos Aires; nach seiner Arbeit „Destillationsversuche mit Hilfe von Erdgas“<sup>6)</sup> benutzt er das in großen Mengen zur Verfügung stehende Erdgas zur Vordestillation als Träger für Wasser und Leichtöle. Die Petroleum Rectifying Co.<sup>7)</sup> hat ein elektrolytisches Verfahren ausgebildet, während die Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G. das wasserhaltende Produkt abwechselnd hohem Vakuum und Druck aussetzt. T. Kuczyński, Drobobycz<sup>8)</sup> (Über das Scheiden von Erdölemulsionen) nimmt die Entwässerung durch Zusatz von Phenol zu den Emulsionen vor, da Phenole besonders stark die Haltbarkeit der natürlichen Emulsionen erniedrigen. Der Zusatz von technischem Phenol beträgt 0,1—0,3 % bei 40° und 0,01 % bei 110°. Die Zeit der Scheidung beträgt bei Emulsionsmengen von 10 000 kg ungefähr 12 Stunden. Die Aussüßung von Salzwasser in sogenannten Kofferblasen mit Durchregnung der schwach destillierenden Öle ist auch weiter geführt. Die Rütgerswerke<sup>9)</sup> mischen 2 % Kieselgur oder feinverteilte Steinkohlensche mit wasserhaltenden Produkt bei und rühren einige Minuten kräftig. Nach einiger Zeit tritt deutliche Schichtenbildung ein, so daß man den wesentlichsten Teil des Wassers mechanisch abziehen kann. Durch nachfolgende Filtration kann die vollständige Entwässerung bis auf wenige Prozente weitergeführt werden.

Die Destillation der Rohöle wurde früher in stehenden schmiedeeisernen Kesseln, in sogenannten Waggonkesseln, in Walzen- oder ovalen Kesseln unter gewöhnlichem Druck und ohne Rücksicht auf Wärmeverluste durchgeführt. Erst die Arbeiten von Kubierschky<sup>10)</sup>, Irinyi<sup>11)</sup>, Ilges<sup>12)</sup> u. a. befaßten sich mit der Wiedergewinnung der verlorengehenden Wärmemengen durch Anwendung von Wärmeaustauschkörpern einerseits und mit der Verwendung von Wasserdampf<sup>13)</sup> andererseits und gestalteten so die Erdöldestilla-

<sup>1)</sup> Schneiders, Petroleum 19, 795—803 [1923].

<sup>2)</sup> Schneiders, Petroleum 19, 1059—1061 [1923].

<sup>3)</sup> Schneiders, Petroleum 20, 271—279 [1924].

<sup>4)</sup> Z. f. ang. Ch. 36, 143 [1923].

<sup>5)</sup> Z. f. ang. Ch. 36, 144 [1923].

<sup>6)</sup> Petroleum 19, 334—338 [1923].

<sup>7)</sup> C. 1921, S. 831. A. P. 1382 234.

<sup>8)</sup> Petroleum 19, 420—421 [1923].

<sup>9)</sup> D. R. P. 338 818.

<sup>10)</sup> D. R. P. 194 567, 240 878, 259 362.

<sup>11)</sup> C. 1920, S. 547, III/IV.

<sup>12)</sup> D. R. P. 242 562.

<sup>13)</sup> Hausbrand, Petroleum 18, 48—52 [1922].

Erdöl-Weltförderung in 1000 Tonnen.

Land	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921
Vereinigte Staaten . . .	27941	29393	29615	33128	35435	37480	40102	44710	47460	53000	62200	74673
Rußland . . . . .	9378	9050	9318	8936	9360	9353	9930	9420	5520	3480	3470	4055
Mexiko . . . . .	519	1793	2417	3426	2825	4388	5310	8265	8506	12965	24410	31025
Niederländisch-Indien . .	1501	1671	1520	1534	1634	1710	1820	1780	1840	2143	2365	2862
Rumänien . . . . .	1352	1544	1807	1885	1784	1673	1432	373	1214	920	1034	1327
Britisch-Indien . . . . .	859	903	996	1107	1067	987	1099	1133	1066	1164	1000	1091
Persien . . . . .			80	250	395	480	588	938	1131	1194	1685	2321
Galizien . . . . .	1766	1490	1184	1087	700	578	898	829	777	829	764	582
Japan und Formosa . . .				258	365	416	399	386	328	290	285	413
Peru . . . . .	190	196	250	305	273	355	490	337	338	349	373	576
Trinidad . . . . .		18	40	71	90	147	130	224	289	256	281	374
Deutschland . . . . .	145	143	135	121	85	100	140	140	100	33	30	32
Argentinien . . . . .						76	116	168	192	172	242	277
Ägypten . . . . .		3	28	12	103	35	55	134	277	231	152	187
Kanada . . . . .	45	42	35	33	31	30	38	31	44	32	26	30
Venezuela . . . . .					2	5	10	18	26	65	69	171
Italien . . . . .	7	10	7	7	6	6	7	7	7	6	4	5
Andere Länder . . . . .				56	82	1	3	70	?	158	202	159

tion bedeutend wirtschaftlicher. Einen großen Fortschritt bedeutete im Zusammenhange mit letzterem die Einführung der Vakuumdestillation. Die Maschinenfabrik Brünn-Königsfeld<sup>14)</sup> hat nach den Patenten von Steinschneider und Porges ein System herausgebildet, welches die Anwendung von einem beachtlichen Vakuum gestattet. Die Destillation wird in Flammrohrblasen vorgenommen, die zum Teil noch mit Versteifungsringen versehen sind. Der durch Anwendung von Vakuum an sich schon geringere Brennstoffverbrauch wird noch weiter durch Einbau von Destillatvorwärmern herabgesetzt. Die Kondensate werden möglichst warm entwässert und fast wasserfrei zum freien Auslauf in die Empfangsgefäße gepumpt. Die Anlagen werden auch zur Verarbeitung von großen Ölmengen für kontinuierlichen Betrieb gebaut, wobei bis zu zehn Blasen zu einer Batterie vereinigt werden. Selbsttätig arbeitende Luftinsaugventile sichern in diesem Falle die äußerst empfindlichen Druckverhältnisse.

Bei den Anlagen von Barbet et fils & Co.<sup>15)</sup> mit kontinuierlichem und fraktionierendem Betrieb durchströmt die zu destillierende Flüssigkeit zwei Verdampferreihen, deren erster Verdampfer mit einer Plattenkolonne verbunden ist. Die zwischen dem Anfang und dem Ende der Destillation des Destilliergutes bestehenden Temperaturunterschiede werden zur Unterhaltung steigender Temperaturstufen in diesen Verdampfern ausgenutzt.

In unmittelbarem Gegensatz zu den Verfahren der Destillation, sei es mit oder ohne Anwendung von Vakuum, steht der Krackprozeß, bei welchem mittelschwere Asphalt- oder Paraffinbasisrohöl oder auch Destillate bei angepaßten Temperaturen von etwa 500° aufgespalten werden. Das Hauptprodukt bilden benzinartige Stoffe, nebenbei aber entstehen beträchtliche Mengen von nicht kondensierbaren Gasen und Asphalten oder Kokse, so daß bei dieser Art von Verarbeitung mit großen Materialverlusten zu rechnen ist. Die Arbeiten von Humphrey, Padgett, Brooks und Bacon<sup>16)</sup> haben neben denen von Haber und Engler, die beim Krackprozeß sich vollziehenden Vorgänge vollkommen geklärt. Hiernach tritt eine Verarmung der flüssigen Anteile und der Rückstände an Wasserstoff ein. Besonders letztere neigen zur Polymerisation und bilden feste koksartige Rückstände. Durch Anwendung von Überdruck in den Krackblasen ist es möglich, die Wasserstoffabspaltung und damit die Koksabspaltung etwas herabzusetzen. In Amerika sind ausgedehnte Anlagen errichtet worden, die nach einem von Burton<sup>17)</sup> oder, wie der Ausgang des Prozesses zu zeigen scheint, von Dubs besonders ausgebildeten Krackverfahren arbeiten. Das von Wasser durch Erwärmen auf 130° sorgfältig befreite Öl wird in einem Druckkessel bei einem Druck von 5 Atm. auf etwa 350° erhitzt. Bei dieser Temperatur findet eine Zersetzung des Öles statt, und die leicht siedenden Benzine werden nach Passieren eines mit Luft gekühlten Dephlegmators dauernd abgeführt, während die in diesem kondensierten Öle wieder in den Druckkessel zurückfließen. Man schaltet mehrere derartige Druckkessel zusammen, damit ein Druckausgleich von einem zum anderen erfolgen kann. Unter sorgfältiger Innehaltung eines bestimmten Druckes wird erreicht, daß als Rückstand ein Asphalt hinterbleibt, und sich Koks nur in geringen Mengen an den Wandungen selbst festsetzt. Nach Umwand-

lung von 50 % des Blaseninhaltes in Rohbenzin wird der Kessel ausgeschaltet, entleert, von anhaftendem Koks gereinigt und von neuem gefüllt. Die Standard Oil Co.<sup>18)</sup> allein hat 800 Druckkessel in Betrieb und verarbeitet täglich 30 000 t Öl nach diesem Verfahren. Der Blasenasphalt eignet sich in hervorragender Weise als Ersatz des natürlichen Stampfasphaltes für Straßenbauzwecke, so daß durch Vertrieb desselben das Verfahren wirtschaftlich gestaltet werden konnte. Nach einem anderen Verfahren, nach Ernberger<sup>19)</sup>, werden die Kohlenwasserstoffe unter Druck in eine beheizte Retorte zerstäubt, während durch einen gegenüberliegenden Zerstäuber Dampf eingeblasen wird.

In Erkenntnis der infolge der Wasserstoffabspaltung auftretenden Verluste und Bildungen von festen kohligten Rückständen versuchte man nun den verlorengehenden Wasserstoff durch Zufuhr von elementarem oder Wasserstoff in statu nascendi zu ersetzen. Die bei normalem Druck, zum Teil unter Verwendung von Katalysatoren eingeschlagenen Versuche schlugen zunächst fehl oder waren technisch nicht durchführbar. Erst als Bergius<sup>20)</sup> bei Temperaturen von 400–450° den Wasserstoff bei 100 Atm. Druck einfuhrte, gelang es, eine weitgehende Spaltung der Öle durchzuführen, und zwar unter Vermeidung der Entstehung von festen Rückständen und bedeutender Herabsetzung der Bildung von unkondensierbaren Gasen. Von Wichtigkeit war besonders der Umstand, daß auch wasserstoffarme, d. h. asphaltreiche Öle sich ohne weiteres in ausschließlich flüssige, leichtere Produkte überführen ließen.

Im weiteren Verlauf fand Melamid<sup>21)</sup> geeignete Kontaktmassen, die unempfindlich gegenüber den sonst als Kontaktgifte auftretenden Schwefelverbindungen waren. Melamid zerstäubt mittels Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen das zu verarbeitende Rohprodukt in beheizte Reaktionsgefäße, in denen dieses abdestilliert wird und verbindet so die Destillation mit der Hydrierung. Die sowohl bei dem Bergius- als auch Melamid-Verfahren mit dem Wasserstoff abgehenden leicht siedenden und schwer kondensierbaren Kohlenwasserstoffe werden durch aktive Kohle absorbiert und so einfach und wirtschaftlich gewonnen.

Einen anderen Weg geht Blümler<sup>22)</sup>; er läßt das vorgewärmte Öl in Tropfenform durch einen Autoklaven strömen, welcher zu zwei Dritteln mit einer Schmelze eines Metalles oder einer Metalllegierung gefüllt ist. Das Öl wird in eine Flüssigkeit, in Dampf und Gas aufgespalten. Erstere wird durch fraktionierte Kondensation in einem Anteil unter 210° und einem über 210° siedend zerlegt. Der Anteil unter 210° stellt ein Rohbenzin dar, während der andere Teil wieder durch das Metallbad gepumpt wird. Die Bildung von Kohle wird auf die Art vermieden.

Ein Verfahren, das hier noch Erwähnung finden muß, aber weniger für die Raffination der Rohöl als mehr für die der betreffenden Fraktionen Anwendung gefunden hat, ist von Gilpin, Bransky und Schneeberger<sup>23)</sup> besonders für kalifornische Rohöl ausgearbeitet worden. Läßt man Rohöl in mit Fullererde gefüllte Röhren aufsteigen, so findet eine Fraktionierung mittels Diffusion statt. Durch die Fullererde werden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Schwefelverbindungen zurückgehalten.

<sup>14)</sup> D. R. P. 270 832, 302 941, 347 900, 153 422, 249 581, 285 969, 294 188, 351 004.

<sup>15)</sup> D. R. P. 326 418.

<sup>16)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. 7, 180 [1915].

<sup>17)</sup> Petroleum 19, 643–648 [1923].

<sup>18)</sup> Börnstein, Brennstoffch. 3, 313 [1922].

<sup>19)</sup> A. P. 1 369 787, 1 369 788.

<sup>20)</sup> Z. f. ang. Ch. 34, 341 [1921].

<sup>21)</sup> Frank, Petroleum 19, 907 [1923].

<sup>22)</sup> Frey, Brennstoffch. 3, 323–331 [1922].

<sup>23)</sup> Am. Chem. J. 40, 495; 44, 251; 50, 89.

Auf der Suche nach einem Lösungsmittel für die kohlenstoffreichen schweren Kohlenwasserstoffe rumänischer Öle gelang es Edeleanu<sup>24)</sup>, in dem flüssigen Schwefeldioxyd ein Mittel zu finden, welches in ganz außerordentlichem Maße dazu geeignet ist, die Rolle eines nach verschiedenartigsten Richtungen hin befähigten Raffinationsmittels zu übernehmen, dessen Anwendung im Großbetriebe innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit einen ziemlich Umfang annahm. Die raffinierende Wirkung des flüssigen Schwefeldioxyds auf Erdölprodukte erstreckt sich nicht allein auf die Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe zwecks Erhöhung der Brennfähigkeit und Leuchtkraft, sondern, je nachdem der Prozeß geleitet wird, auch auf Entfernung von Schwefel, Harzen, Asphalten, Hart- und Weichparaffinen. Ausführliche Arbeiten sind in letzter Zeit angestellt worden von Browery<sup>25)</sup>, Tausz<sup>26)</sup>, Moore Morell, Egloff<sup>27)</sup>, E. Zerner, H. Weisz, H. Opalsky<sup>28)</sup>, F. Fonteim<sup>29)</sup>. Das Verfahren ist jetzt so ausgearbeitet, daß es auch für kontinuierlichen Betrieb Anwendung findet. Von Wichtigkeit ist ferner die Übertragung desselben auf die Raffination von Braunkohlenteerölen, wodurch nunmehr auf einfachste Art die Herstellung von tiefstockenden Ölen aus Braunkohlenteer gewährleistet wird. Neben der Bedeutung als Raffinationsmittel in chemisch-physikalischer Hinsicht ist es besonders der wirtschaftliche Faktor, der diesem Verfahren zugrunde liegt. Die rohe Behandlungsweise der früheren Raffination mittels Schwefelsäure entfernte wohl in gewissem Grade die lästigen schweren Kohlenwasserstoffe, Harze und sonstige Verbindungen, aber das geschah unter Verlust der aufgewandten Säure und Lauge und auf Kosten eines beträchtlichen Teiles des zu raffinierenden Materials. Bei dem Edeleanu-Verfahren hingegen wird nicht nur das flüssige Schwefeldioxyd bis auf geringe Mengen vollständig zurückgewonnen, sondern die in den Schwefeldioxydextrakten enthaltenen Kohlenwasserstoffe können als solche, sei es als aromatische oder als ungesättigte Verbindungen gewonnen und weiter verwertet werden.

Es hat naturgemäß bereits vor Einführung des Edeleanu-Verfahrens nicht an Versuchen gefehlt, veredelnde Prozesse auf die Erdölfractionen einwirken zu lassen; auch später sind noch viele Vorschläge in der Richtung gemacht worden, und zwar einmal, um leichtflüchtige benzinähnliche Produkte und andererseits Schmieröle hoher Viscosität oder sauber raffinierte Produkte zu erhalten. Pictet<sup>30)</sup> und A. M. McAfee<sup>31)</sup> arbeiteten mit Chloriden des Aluminiums und Eisens, Melamid und Grötzinger<sup>32)</sup> mit Phosphorsäure, W. North<sup>33)</sup> mit Kohle unter Druck bei hoher Temperatur, Torrosian<sup>34)</sup> mit Zinntetrachlorid. Die bei Verwendung von Phosphorsäure als Katalysator sich vollziehenden Vorgänge sind durch eine Arbeit von E. Rosenthal<sup>35)</sup> geklärt worden. Hierher gehören auch alle die Verfahren, die sich mit der Raffination mittels Fullererde und ähnlicher Materialien und andererseits mit den tiefeingreifenden bereits erwähnten Vorgängen des Krackprozesses teils mit, teils ohne Anwendung von Katalysatoren befassen, wie die von Gulf Refining Co.<sup>36)</sup>, Knibbs<sup>37)</sup>, Bash Oil and Refining Co.<sup>38)</sup>, O. Snelling<sup>39)</sup>. D. W. Sissingh kommt auf Grund eingehender Untersuchungen (Brennst.-Chem. 4, 113—118, 1923) in Übereinstimmung mit anderen Fachleuten zu dem Ergebnis, daß eine genügende Entschwefelung nach dem Verfahren von Frasch (Destillation der Öle über CuO) nicht zu erzielen ist. In der amerikanischen Praxis wird das Verfahren kaum mehr benutzt.

In dem Maße, wie an der Verbesserung der Fabrikationsmethoden gearbeitet wurde, machten natürlich auch die Veredelungsverfahren der einzelnen Produkte bedeutende Fortschritte. Öle von ganz vorzüglicher Qualität vom Gesichtspunkte der Raffination für Schmierwie für Isolierzwecke werden heute wieder hergestellt, nachdem man während des Krieges sich mit Destillaten sehr gut behelfen gelernt hatte oder auch dort, wo die Zuteilung versagte, mit den unglaublichsten Surrogaten behelfen konnte.

Zur Klärung des Schmiervorganges in der Maschine haben die Arbeiten von Duffing<sup>40)</sup>, v. Dallwitz-Wegner<sup>41)</sup>, Wells und Southcombe<sup>42)</sup>, Vieweg<sup>43)</sup>, Vogel<sup>44)</sup> außerordentlich beigetragen; sie gaben damit auch grundlegende Begriffe für die Herstellung besonders geeigneter Öle. Von Interesse sind die Untersuchungen, die in Anlehnung an die Versuche von de Hemptinne<sup>45)</sup> von den Ölwerken Stern-Sonneborn<sup>46)</sup> vorgenommen wurden. De Hemptinne hatte durch Einwirkung von Glimmentladungen auf flüssige Öle festgestellt, daß sich, wie viele einfach gebaute Stoffe, auch diese komplizierter zusammengesetzten unter Zertrümmerung der Moleküle, verbunden mit Polymerisation zu hochmolekularen Stoffen verändern. Diese Erscheinung benutzten die Ölwerke Stern-Sonneborn zur Herstellung von viscosen Ölen, sogenannten Voltolölen, die sich infolge ihrer flachen Viscositätskurve als Schmiermittel ganz besonders eignen.

Von neueren Arbeiten, die sich mit den geologischen oder chemisch-physikalischen Verhältnissen befassen, möchte ich noch folgende erwähnen: K. Hummel<sup>47)</sup>, Zur Frage der Herkunft der nordwestdeutschen Erdöle. E. Pyhälä<sup>48)</sup>, Zur Genesis des Erdöls. M. A. Rakusin<sup>49)</sup>, Die festen Paraffine des Erdöls. H. Sieben-  
eck<sup>50)</sup>, Der Einfluß der Elemente der Sauerstoffgruppe auf Paraffin. Beiträge<sup>51)</sup> zur Kenntnis der Paraffinoxidation. W. Ernst<sup>52)</sup>, Das Verhalten der Zylinderschmieröle bei Überhitzung. W. Allner<sup>53)</sup>, Beiträge zur Frage der Hochtemperaturbehandlung von Kohlenwasserstoffen und Phenolen verschiedener Herkunft. von der Heyden und Typke<sup>54)</sup>, Einwirkung von Metallen und Metallkombinationen auf Transformatoröl. L. Singer<sup>55)</sup>, Silicagel. L. Gurwitsch<sup>56)</sup>, Über die Bedeutung der Oberflächen-  
spannung für die Naphthalogie. Utz<sup>57)</sup>, Die refraktometrische Untersuchung von Erdöl und Erdölprodukten.

Aus den neueren Gebieten der Verwendungsmöglichkeiten von Erdölprodukten ist vor allem der Ersatz der leichten Benzine durch schwere Fraktionen wie Waschpetroleum, Schweröle<sup>58)</sup>,<sup>59)</sup> für Fahrzeugmotore zu nennen, nachdem es gelungen war, besonders geeignete Vergaser zu bauen. Hier sind es vornehmlich die durch den Krieg und die Vergrößerung des Verbrauchs gegebenen Verhältnisse, die eine Umstellung auf andere Treibstoffe<sup>60)</sup> erforderten und dann auch ermöglichten. Die geschlossene Siedeskala und Anpassung an die mittlere Temperatur gewährleisten ordnungsmäßigen Betrieb.

Die gewaltige Steigerung der Förderung an Erdöl wurde nicht zum mindesten bedingt durch die außerordentliche Entwicklung der Ölmaschine und den dadurch dauernd ansteigenden Verbrauch an schweren Treibölen. Neben den Fortschritten des Konstrukteurs wurden auch hier von Physikern und Chemikern in wissenschaftlicher Richtung grundlegende Arbeiten geleistet, die sich mit den Vorgängen der Vernebelung, des Entzündungspunktes, der Zündgeschwindigkeit usw. befaßten und viel zur Klärung dieser verwickelten Fragen beitrugen. Zu nennen sind hier: Nägel<sup>61)</sup>, Versuche über die Zündgeschwindigkeit explosibler Gasgemische. Neumann<sup>62)</sup>, Untersuchung des Arbeitsprozesses im Fahrzeugmotor. Neumann<sup>63)</sup>, Untersuchungen an der Dieselmachine. Holm<sup>64)</sup>, Über Entzündungstemperaturen besonders von Brennstoffen. Constam und Schläpfer<sup>65)</sup>, Über Treiböle. Nusselt<sup>66)</sup>, Die Zünd-

24) Z. f. ang. Ch. 36, 573—580 [1923].

25) Petrol. Rev. 36, 251, 385, 401 [1917].

26) Z. f. ang. Ch. 32, 176 [1919].

27) Met. and Chem. Eng. 1918, 396.

28) Z. f. ang. Ch. 35, 253 [1922].

29) Z. f. ang. Ch. 36, 4 [1923].

30) B. Soc. chim. de France 19, 326—334.

31) J. of Ind. and Eng. Chem. 7, 737—741.

32) C. 1914, 931. I.

33) C. 1920, 22, III/IV.

34) C. 1922, 40, II.

35) Z. f. ang. Ch. 36, 333 [1923].

36) C. 1921, 832.

37) C. 1921, 1026.

38) C. 1921, 1193.

39) C. 1921, 1248. A. P. 1 371 268.

40) Z. f. ang. Ch. 35, 301, 605 [1922].

41) Petroleum 19, 1247 [1923]; Z. f. ang. Ch. 34, 433 [1921].

42) C. 1920, 200, III/IV.

43) Z. f. ang. Ch. 35, 301 [1922].

44) Z. f. ang. Ch. 35, 302 u. 561 [1922].

45) C. 1911, 163. I.

46) Z. f. ang. Ch. 35, 505 [1922].

47) Petroleum 20, 115—117 [1924].

48) Petroleum 19, 495 u. 535 [1923].

49) Petroleum 18, 5 u. 42 [1922].

50) Petroleum 18, 281 [1922].

51) Petroleum 18, 1193 [1922].

52) Petroleum 17, 1180 [1921].

53) Petroleum 18, 1337 u. 1369 [1922].

54) Petroleum 20, 320 [1924].

55) Petroleum 20, 279 [1924].

56) Petroleum 18, 1269 [1922].

57) Petroleum 17, 1293 [1922].

58) W. Schlachter, Z. V. d. I. 63, 1181 [1919].

59) A. Heller, Z. V. d. I. 63, 778 [1919].

60) Bitumen 1918, 169. Motorwagen 1918, 21 u. 331.

61) Z. V. d. I. 1908, 224.

62) Z. V. d. I. 1909, 330.

63) Forschungsarbeiten Heft 245.

64) Z. f. ang. Ch. 1913, 273.

65) Z. V. d. I. 1913.

66) Z. V. d. I. 1915, 872.

geschwindigkeit brennbarer Gasgemische. Neumann<sup>67)</sup>, Bombenversuche. O. Alt<sup>68)</sup>, Der Verbrennungsvorgang in der Dieselmachine. v. Wartenberg<sup>69)</sup>, Verbrennungsvorgänge im Dieselmotor. Wollers und Ehmke<sup>70)</sup>, Der Vergasungsvorgang der Treibmittel. Häußner<sup>71)</sup>, Untersuchung des Vorgangs im Spritzvergaser. Wollers und Ehmke<sup>72)</sup>, Kruppscher Zündpunktsprüfer. O. Alt<sup>73)</sup>, Flüssige Brennstoffe und ihre Verbrennung im Dieselmotor. Häußner<sup>74)</sup>, Zerstäubung von Ölen.

Die wirtschaftliche Notlage während und nach dem Kriege brachte es auch mit sich, daß nicht nur mit den Schmiermitteln eine überaus große Sparsamkeit getrieben werden mußte, sondern daß auch der Rückgewinnung<sup>75)</sup> von gebrauchten Ölen große Sorgfalt gewidmet wurde. Durch Filtration mittels geeigneter Filtermassen, Zentrifugieren, Ölfänger, Behandlung mit Salzen und Säuren u. dgl. ist man in der Lage, nennenswerte Mengen den Betrieben wieder zuzuführen. Die im Laufe des Krieges mit Schmiermitteln besonders in Eisenhüttenbetrieben gemachten Erfahrungen sind von der Beratungs- und Freigabestelle für Schmiermittel der Rhein.-Westf. Montanindustrie, Düsseldorf (Verlag Stahleisen G. m. b. H., Düsseldorf) zugleich mit Vorschlägen über Verwendung, Wiedergewinnung und Wiederaufarbeitung veröffentlicht worden.

Größere Industrieverbände zentralisierten ihre Schmierölwirtschaft und gaben Normenblätter heraus, die ein äußerst fruchtbares Zusammenarbeiten mit der ölerzeugenden Industrie herbeiführten. Um dem Einkäufer wie dem Betriebsmann einen Leitfaden an die Hand zu geben, der sich in kurzer übersichtlicher Form mit den Eigenschaften, Verwendungszweck, Lieferungsbedingungen usw. befaßt, hat die „Gemeinschaftsstelle Schmiermittel des Vereins deutscher Eisenhüttenleute“ die „Richtlinien für den Einkauf und die Prüfung von Schmiermitteln“ herausgegeben, ein Buch, das alles unbedingt Wissenswertes in Tabellenform zusammenfaßt. Eine ähnliche Arbeit ist von dem „Bureau of mines-Washington“ unter dem Titel „Specifications for petroleum products and methods for testing“ 1923 herausgegeben worden.

Zum Schluß noch einige Angaben über das meist in unmittelbarem Zusammenhange mit dem Erdöl stehende Erdgas<sup>76)</sup>. 1910 wurde bei Neuengamme eine für deutsche Verhältnisse sehr ergiebige Gasquelle erschlossen, die der Stadt Hamburg besonders während des Krieges von außerordentlichem Nutzen war. Nachdem 1918 der Gasdruck auf 0,7 Atm. zurückging, wurde um diese Zeit etwa 10 m von der alten Quelle ein neues Bohrloch getrieben, und bei 280 m Tiefe die gasführende Schicht erreicht, der das Gas mit 9,6 Atm. entströmte, und welche zusammen mit der alten Quelle etwa 100 000 cbm täglich lieferte. In den Vereinigten Staaten wird das Erdgas außer in der Eisen- und Stahl-, Glas- und keramischen Industrie im großen Maßstabe für die Herstellung von Ruß verwendet, indem es in sehr primitiven Brennern bei ungenügender Luftzufuhr verbrannt wird. Der an einer gekühlten Metallplatte, gegen welche das unvollständig verbrennende Gas anschlägt, sich absetzende Ruß wird gemahlen und gesiebt und dient als Füllmittel für Autoschlauchgummi, Druckschwärze, Elektrodenkohle usw. Ein weiteres Produkt aus dem Erdgas ist das Gasolin, welches durch Kompression und Entspannung des Gases als gelbliche Flüssigkeit gewonnen wird, die im wesentlichen aus Pentan, Hexan, Heptan und Octan besteht und zwischen 30–95° siedet. Die Ausbeute an Gasolin aus dem Erdgas beträgt in Amerika etwa 40 l aus 100 cbm Erdgas. 1918 wurden 1150 Mill. l Gasolin erzeugt. Auch Äthan, Propan und Butan gewinnt man heute im Anschluß an die Gasolinarstellung. Das halbflüssige Produkt kommt unter sehr hohem Druck in Stahlflaschen in den Handel und wird zur autogenen Behandlung von Metallen, als Leucht- und Heizstoff und als Treibmittel für Motore verwendet.

Als letztes Produkt stellt man in Amerika seit einigen Jahren aus den Erdgasen Helium<sup>77)</sup> in größeren Mengen dar. Die hierfür in Betracht kommenden Gase haben einen Gehalt von 0,3–1,8 % Helium; das Verfahren besteht in der Hauptsache in einer fraktionierten Verflüssigung nach den Methoden von Linde, Claude und Jeffries-Norton. Infolge seiner nicht explosiblen Eigen-

schaften und seines um ein wenig geringeren Auftriebs als Wasserstoff wird es zur Füllung von Luftschiffen benutzt, die damit in ihrer Konstruktion große Erleichterungen zulassen. [A. 63.]

## Über Kupfererze und Kupfer-Weltmarkt.

Von Dr. FRITZ BEHREND, Berlin.

(Eingeg. 5/5. 1924.)

Das Kupfer ist bekanntlich für den Apparatebau und in der Elektrotechnik von sehr großer Bedeutung; es soll deshalb hier eine kurze Übersicht gegeben werden über das Auftreten des Kupfers in der Natur und über die Bedeutung der wichtigsten Kupfererzlagern und der kupfererzeugenden Länder für die Versorgung der Welt mit dem roten Metall.

### 1. Kupfererze und ihre Lagerstätten.

Bei den Kupfererzen ist es zunächst von besonderer Wichtigkeit, und zwar nicht nur wissenschaftlich, sondern auch praktisch, zwischen primären und sekundären Erzen zu unterscheiden, weit mehr noch als bei den Erzen der meisten übrigen Metalle, außer Silber.

Primäre Erze sind solche, die sich ursprünglich im Erdinnern aus schmelzflüssigem Magma, aus überhitzten gasförmigen oder aus heißen wässrigen Lösungen erstmalig in fester Form abgeschieden haben.

Wohl das wirtschaftlich wichtigste primäre Kupfererz ist der kupferhaltige Schwefelkies. Das Kupfer vertritt hier häufig einen geringen Teil des der Formel  $\text{FeS}_2$  entsprechenden Eisens, tritt also gewissermaßen als Verunreinigung auf; außerdem findet man unter dem Mikroskop gelegentlich dem Schwefelkies beigemengt geringe Mengen von primärem Kupferkies. Ein gutes Beispiel für das Auftreten solches Schwefelkieses in riesigen Mengen bietet der berühmte Minendistrikt von Rio Tinto in Südsanien, an der Grenze gegen Portugal. Der Schwefelkies bildet hier Erzkörper in Form von flachgedrückten, nach der Tiefe hin an Umfang abnehmenden Kegeln und ist vermutlich durch Verdrängung des aus Schiefer bestehenden Nebengesteins aus sehr heißen, Sulfosalze führenden Lösungen entstanden, welche auf zahllosen Gesteinsklüften aus dem Erdinnern emporstiegen.

Primärer Kupferkies [ $\text{CuFeS}_2$  mit 34,5 % Cu] tritt vielfach auf Erzgängen auf, welche adärförmig das Gestein durchsetzen; er bildet aber im allgemeinen keine für die Weltwirtschaft wichtigen, sehr großen Lagerstätten und findet sich meist mit den Erzen anderer Metalle gemischt.

Weiterhin findet sich gediegenes Kupfer als primäres Erz, namentlich als Imprägnation und Durchtrümmung von basischen Eruptivgesteinen, wie z. B. in dem wichtigsten Distrikt am Lake Superior in den Vereinigten Staaten.

Als weiteres primäres Erz von untergeordneter Bedeutung ist noch Enargit [ $3 \text{ Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$  mit 48,3 % Cu] zu nennen, sowie kupferhaltiger Magnetkies [ $\text{Fe}_3\text{S}_4$  mit wechselnder Beimengung von Kupfer], der sich ähnlich verhalten kann wie Schwefelkies.

Als sekundäre Erze werden solche bezeichnet, die durch Umsetzung der obengenannten und durch Einwirkung verschiedener Agentien entstehen.

Diese Umsetzung kann in folgender Weise vor sich gehen: Die primären Erze, die, wie wir sahen, vorwiegend als Sulfide auftreten, werden durch Sickerwässer, die bekanntlich Kohlensäure, Carbonate, Sulfate usw. gelöst enthalten, in der Nähe der Tagesoberfläche unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes in Carbonate, Oxyde oder Sulfate umgesetzt („Oxydationszone“). Die auf diese Weise entstehenden Oxydationserze sind Rotkupfererz [ $\text{Cu}_2\text{O}$  mit 88,8 % Cu], Malachit [ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$  mit 57,4 % Cu], Kupferlasur [ $2 \text{ CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$  mit 55,2 % Cu], Kieselkupfer [ $\text{H}_2\text{CuSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ]. Bei Einwirkung von löslichen Chloriden kann sich auch Atacamit [ $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{ Cu(OH)}_2$  mit 59,4 % Cu] bilden.

Auch gediegenes Kupfer findet sich nicht selten als Umsetzungsprodukt in der Oxydationszone.

Der den primären Erzen meist eigene hohe Eisengehalt wird in der Oxydationszone vorwiegend als Brauneisen abgeschieden, und da dieses Brauneisen seiner Lösung durch die Tagewässer starken Widerstand entgegensetzt, wesentlich stärkeren als die Kupfererze, so bildet sich an der Oberfläche der Kupfererzlagern meistens ein nur aus zelligem Brauneisen bestehender Erzkörper, der „Eiserne Hut“; er ist in wechselndem Maße mit Kupfercarbonaten durchsetzt, die aber auch gelegentlich fehlen können, so daß im Ausgehenden manchmal kaum eine Andeutung der in der Tiefe darunter liegenden Kupfererze vorhanden ist.

Der in den Tagewässern vorhandene Luftsauerstoff wird bei dieser Umsetzung allmählich verbraucht, und die auf dem Erzkörper

67) Z. V. d. I. 1918, 706.

68) Z. V. d. I. 1920, 637.

69) Westpreußischer Bezirksverein d. V. d. I. 8, XI, 1921.

70) Kruppsche Monatsh. 1921.

71) Auto-Technik 1922, 8.

72) Kruppsche Monatsh. 1923, 69.

73) Z. V. d. I. 1923, Heft 28.

74) Ges. f. Brennstofftechnik 1923.

75) Petroleum 14, 22 [1918]; Ch.-Z. 1918, R. 319.

76) Z. f. ang. Ch. 35, 121 [1922].

77) Petroleum 20, 3–6 [1924].