

Fortschritte in der Erdöl-Industrie 1929—1932.

Chemischer und physikalischer Teil¹⁾.

Von Dipl.-Ing. C. WALTHER, Berlin.

(Eingeg. 19. Dezember 1933.)

Inhalt: Entstehung des Erdöls, Bestandteile des Erdöls, Physikalische Eigenschaften, Chemische und physikalische Vorgänge bei der Verarbeitung, Synthese und andere chemische Verfahren, Analyse.

Entstehung des Erdöls.

Die Frage nach der Entstehung des Erdöls ist mit der Auffindung immer neuer großer und ergiebiger Ölfelder immer schwieriger geworden, da der Grundstoff dementsprechend in großen Mengen zur Verfügung gestanden haben muß. Manche der zahlreichen Hypothesen über die Entstehung des Erdöls können schon aus diesem Grunde keine Beachtung verlangen.

Von *Berl* und seinen Mitarbeitern (1) ist folgendes Schema für die Bildung von bituminösen Stoffen entworfen worden: In neutralem oder schwach saurem Medium ist durch Inkohlung aus höher organisierten harz- und wachsreichen Pflanzen Braunkohle, aus niedrig organisierten Pflanzen nichtbackende Steinkohle entstanden. In schwach alkalischem Medium entstand backende Steinkohle und durch weitere Inkohlung bei höherer Temperatur Mager- und Anthracitkohle. Durch Inkohlung der Cellulose in stark alkalischem Medium entstand lösliches Bitumen als Protoprodukt. Durch Oxydation lieferte dieses Asphalt, durch Hydrierung, wobei sich der Wasserstoff aus Wasser und Eisensulfid gebildet haben soll, oder Spaltung erdölähnliche Kohlenwasserstoffe, deren niedere Fraktionen aliphatischer und deren höhere Fraktionen aromatischer Natur sind.

In allen chemischen Einzelheiten wurde die Bildung von Öl und Bitumen aus Algen als Ausgangsstoff von *Hackford* (2) angegeben. Die Algen liefern mit kochendem Wasser alkalische Lösungen. Durch Einwirkung von Bakterien und Oxydation schlägt die Reaktion aber in eine saure um, da freie Schwefelsäure entsteht. Am Ende von weiteren chemischen Umsetzungen werden Öl und Bitumen erhalten, welche Naphthensäuren, Schwefel- und Stickstoffverbindungen und auch die Metalle enthalten, welche sich in den Algen finden.

Die genannten Hypothesen halten sich fern von der in vielen anderen Arbeiten vertretenen Annahme, daß die Erdöle und Bitumina aus den gleichen Stoffen entstanden sind, aus denen man durch Erhitzen, Spalten, Hydrieren oder sonstige chemische Behandlung Kohlenwasserstoffe, Pech oder dgl. herstellen kann.

Wenn auch die Berechtigung dieser Annahme sehr zweifelhaft erscheint, sind manche der in dieser Richtung ausgeführten Arbeiten durch die in ihnen neuen chemischen Erkenntnisse von Bedeutung. Wenn man z. B. Terpentinöl in Gegenwart von AlCl_3 polymerisiert (3) und zersetzt, so erhält man erdölähnliche Kohlenwasserstoffgemische, die optisch aktiv sind, und zwar in den niederen Fraktionen links- und in den höheren Fraktionen rechtsdrehend. Die gleiche optische Aktivität wurde bei einigen ostindischen Erdölen beobachtet. Die optische

¹⁾ Anmerkung: Dieser Bericht ergänzt den in Chem. Fabrik 6, 249, 261 u. 274 [1933] erschienenen Bericht: „Fortschritte in der Erdölindustrie 1929—1932, Apparativer und wirtschaftlicher Teil.“ — In diesen Berichten ist bei dem großen Umfang der Literatur dieses Gebietes absolute Vollständigkeit nicht angestrebt. Dieserhalb wird auf eine demnächst im Verlag Chemie erscheinende, im wesentlichen auf den Referaten im Chemischen Centralblatt fußende Literaturzusammenstellung verwiesen.

Aktivität von Erd- und Schieferölen wird andererseits auf Cholesterin und Phytosterin zurückgeführt (4).

Namhafte Forscher wiesen darauf hin, daß bei der Spaltung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen (550—900°) neben der Bildung von Aromaten auch eine Wasserstoffabspaltung eintritt. Da aber Wasserstoff in Erdgasen nie gefunden wurde, können die Aromaten nicht durch Zersetzung bei hohen Temperaturen entstanden sein. Ebenso ist die Hypothese der Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Methan durch Einwirkung von α -Strahlen (5) abzulehnen.

Der Standpunkt, daß das Erdöl aus Meerestieren oder -pflanzen entstanden ist, findet seine Bestätigung bei der Auffindung von Erdöl unter den Salzvorkommen. Zufällig und überraschend wurde jetzt das Vorkommen von Erdöl im Kalischacht von Volkenroda festgestellt. Das Erdöl ist hier in den Klüften des Dolomits fein verteilt. Daraus ergibt sich die Frage, ob dieses Vorkommen in dieser Eigenart weite Ausdehnung im Gebiet zwischen Harz und Thüringer Wald haben wird und ob es nicht auch an anderen Stellen aus diesen Schichten gewonnen werden kann. Ferner wird die Möglichkeit erörtert, ob unter dem Dolomit im Zechstein größere Mengen Erdöl zu erwarten sind (6). Die Tatsache, daß in letzter Zeit mehrere Tiefbohrungen in Hannover gut fründig geworden sind, scheint diese Meinung zu bestätigen.

Die oben angegebene Theorie der Entstehung von Öl und Bitumen aus Algen findet eine Stütze darin, daß in manchen Erdölaschen erhebliche Mengen zum Teil seltener Metalle (z. B. Vanadium) (7) angetroffen werden, wie sie sich auch in Algenaschen finden; so enthielt die Asche eines bestimmten Venezuela-Rohöls etwa 40% Vanadium.

Bestandteile des Erdöls.

v. Braun und Mitarbeiter, die „Naphthensäuren“ aus Rohölen verschiedener Herkunft untersuchten, zeigten, daß die niedrigsiedenden Säuren (etwa bis C_6) der aliphatischen Reihe angehören; die Säuren von C_6 bis C_{12} sind monocyclisch, von C_{12} bis C_{22} bicyclisch. In allerletzter Zeit konnten sie aus einem Gemisch von isomeren Säuren einheitliche Abbauprodukte und Derivate (8) isolieren. *Holzmann* und *v. Pilat* stellten für die aus den Raffinationsabfällen isolierten sogenannten „Naphthensäuren“ eine ähnliche Zusammensetzung fest wie *v. Braun* für die aus den Erdölen unmittelbar gewonnenen. Aus den höheren Fettsäuren eines Boryslaw-Rohöls wurde die Arachinsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$ isoliert (9).

Die niederen Fraktionen der Säuren des Bakuer Erdöls sollen nach *Tschitschibabin* (10) fast ausschließlich Fettsäuren enthalten, z. B. Isoamyllessigsäure und Diäthylpropionsäure. Die höheren Fraktionen enthalten cyclische Säuren, z. B. Cyclohexancarbonsäure. Durch Auswaschen der Erdöle mit Lauge konnten auch Phenole (z. B. Kresole, Xylenole, β -Naphthol) erhalten werden (9, 11).

Unter den Stickstoffverbindungen wurde ein 2,3,8-Trimethylchinolin isoliert (12). In den *Edeleanu*-Extrak-

ten, insbesondere von kalifornischem Erdöl, sollen größere Mengen von Stickstoffverbindungen enthalten sein, welche man gegebenenfalls einer industriellen Verwertung zuführen kann.

Von den zahllosen, im Öl enthaltenen Schwefelverbindungen sind nur wenige, und zwar im besonderen die niedrigsiedenden Mercaptane und Alkylsulfide, isoliert worden (13).

Endlich sind auch die Harz- und Asphaltstoffe des Erdöls weiter untersucht: Auf Grund der verschiedenen Absorbierbarkeit in Bleicherde bzw. der verschiedenen Löslichkeit in Chloroform, Pyridin, Schwefelkohlenstoff usw. kann man Erdölharze, Asphaltharze, Hartasphalt, Carbone und Carboide unterscheiden (14).

Da bekanntlich mit steigendem Molekulargewicht die Anzahl der Isomeren und damit die Zahl der Kohlenwasserstoffe mit gleichem Siedepunkt schnell bis ins Unübersehbare zunimmt, ist die Isolierung von einzelnen Individuen aus dem Gemisch nur bei den niedrigsiedenden möglich gewesen.

Mit Hilfe einer scharfen Fraktionierung und Redestillation konnte aus einem pennsylvanischen Rohöl eine ganze Anzahl von Kohlenwasserstoffen isoliert werden, u. a. 2,2- und 2,3-Dimethyl-butan, 2- und 3-Methylpentan, n-Hexan, Methylcyclohexan, n-Heptan, n-Octan (15).

Seit 1928 ist im Bureau of Standards in Washington eine Reihe von Forschern mit der Zerlegung eines Oklahoma-Rohöls beschäftigt (16). Die fraktionierte Destillation spielt dabei die Hauptrolle. Konstant siedende Gemische werden entweder durch Destillation in Gegenwart anderer, später leicht entfernbarer Stoffe (z. B. Alkohole) oder durch Extraktion mit flüssiger schwefliger Säure oder auch durch fraktionierte Kristallisation getrennt. Nur wenn alle anderen Methoden versagen, benutzt man chemische, z. B. die Nitrierung und Sulfonierung. Festgestellt wurden bisher folgende Stoffe:

Formel	Kohlenwasserstoffe	Menge im Rohöl %	Reinheit der besten Probe in Mol-%
Aliphaten			
C_2H_6	Äthan	a	a
C_3H_8	Propan	a	a
C_4H_{10}	Butan	a	a
C_5H_{12}	Pentan (zwei Isomere)	a	a
C_6H_{14}	n-Hexan	0,5	98,3
C_6H_{14}	2,3-Dimethylbutan	} 0,3 {	} >95 {
C_6H_{14}	2-Methylpentan		
C_6H_{14}	3-Methylpentan		
C_7H_{16}	n-Heptan	0,9	>99,9
C_7H_{16}	2,2-Dimethylpentan	<0,03	54
C_7H_{16}	2-Methylhexan	0,25	99,9
C_7H_{16}	3-Methylhexan	b	b
C_8H_{18}	n-Octan	1	99,1
C_8H_{18}	2-Methylheptan	0,16	b
C_9H_{20}	n-Nonan	1	99,9
$C_{10}H_{22}$	n-Decan	0,8	>99,99
Naphthene			
C_5H_{10}	Cyclopentan	a	a
C_6H_{12}	Methylcyclopentan	0,2	98,9
C_6H_{12}	Cyclohexan	0,3	99,98
C_7H_{14}	Methylcyclohexan	0,3	>99,9
C_7H_{14}	1,1-Dimethylcyclopentan	<0,03	95
C_8H_{18}	Nononaphthen	b	b
Aromaten			
C_6H_6	Benzol	0,08	99,8
C_7H_8	Toluol	0,3	a
C_8H_{10}	p-Xylol	0,04	>99,9
C_8H_{10}	o-Xylol	0,12	>99
C_8H_{10}	m-Xylol	0,12	>99,9
C_8H_{10}	Äthylbenzol	0,03	94
C_9H_{12}	Hemellitil	b	b
C_9H_{12}	Pseudocumol	b	b
C_9H_{12}	Mesitylen	b	b

a = Nicht bestimmt. b = Bestimmung ist noch in Arbeit.

Diese Arbeit soll mit der Untersuchung der höheren Fraktionen fortgesetzt werden.

Eine gewisse Zerlegung der höheren Fraktionen des Erdöls — nämlich in Kohlenwasserstoffgruppen — ist mit Hilfe von selektiven Lösungsmitteln möglich geworden (17) (vgl. weiter unten). Der alten Einteilung der Erdöle (Paraffin- und Naphthen-Basis) folgend, bezeichnet man die z. B. mit Nitrobenzol erhaltenen Extrakte als Naphthenkohlenwasserstoffe, die ungelösten Anteile als Paraffinkohlenwasserstoffe.

Die halbfesten und festen Kohlenwasserstoffe werden nach ihrem Verhalten beim Auskristallisieren in sogenannte amorphe und sogenannte kristalline eingeteilt. Die kristallinen stellen zweifellos Paraffine dar, die in Plättchenform erhalten werden können. Die amorphen sollen Ceresin darstellen (18). Gemische von beiden liefern im allgemeinen amorphe Massen oder aber nadelförmige Kristalle.

Physikalische Eigenschaften.

Für die spezifische Wärme der Öle ergab sich mit etwa $\pm 3\%$ Genauigkeit eine Gleichung $c = a + b(t - 15)$, worin der Temperaturkoeffizient b konstant = 0,0011 angenommen ist und

$$a = 0,937 - 0,58 \cdot \gamma_{15} \text{ für } \gamma_{15} > 0,9$$

$$a = 0,711 - 0,308 \cdot \gamma_{15} \text{ für } \gamma_{15} < 0,9$$

(γ bedeutet das spezifische Gewicht) (19). Die Gleichung steht in guter Übereinstimmung mit ähnlichen älteren (20).

Die Wärmeausdehnung von Spaltbenzinen und auch von Benzolen zwischen 0 und 30° ist erheblich größer als die von gewöhnlichen Destillatbenzinen. Man kann sie im allgemeinen genauer aus der Siedeskala als aus den Messungen des spezifischen Gewichts herleiten (21). Betrachtet man die Wärmeausdehnung in handelsüblichen verflüssigten Naturgasen, so findet man für die Gemische enge Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den durchschnittlichen physikalischen Eigenschaften (22).

Die kritischen Temperaturen des Erdöls kann man nach einer Näherungsgleichung aus den mittleren Siedepunkten errechnen. Genauer wird diese Gleichung, wenn man einen vom spezifischen Gewicht abhängigen Faktor einführt (23).

Der Taupunkt von Kohlenwasserstoffen, d. h. diejenige Temperatur, bei welcher beim Abkühlen eines Dampfes die erste Kondensation eintritt, soll sich nach dem Gesetz von *Raoult* berechnen lassen (24). Refraktion und Dispersion von Mineralölen im sichtbaren Spektrum lassen Schlüsse auf die Herkunft der Öle zu, da russische und rumänische Öle z. B. höhere Dispersion zeigen als bestimmte amerikanische und elsässische. Mit steigendem Siedepunkt steigt die Dispersion an (25).

Bei höheren Fraktionen des Erdöls ergibt sich, daß in gleichen Siedegrenzen übergehende Fraktionen verschiedener Erdölsorten etwa das gleiche Molekulargewicht aufweisen. Da aber die Viscosität dieser Fraktionen gleicher Siedegrenzen verschieden ist, ist bei Fraktionen gleicher Viscosität das Molekulargewicht abhängig von der Natur der Erdölsorten, es ist am größten bei Ölen mit Paraffinbasis und am niedrigsten bei Ölen mit Asphaltbasis (26).

Zwischen Molekulargewicht und Molekularvolumen herrscht die Beziehung:

$$N = 0,358 \text{ Molekulargewicht} + 7,7 - 0,3 \text{ Molekularvolumen,}$$

wenn N die Zahl der C-Atome ist, die in Naphthenringen gebunden sind. Bringt man auch den Viscositätsindex zum Vergleich hinzu, so ist seine Abhängigkeit von der chemischen Natur der Öle deutlich sichtbar (27).

Für die Temperaturabhängigkeit der Viscosität der Öle hat sich international die Formel von *Walther* durch-

gesetzt, da auf ihr die jetzt allgemein angewandten Viscosität-Temperatur-Blätter fußen. Mit ihrer Hilfe kann man eine für alle Öle gleicher Herkunft gültige Konstante — Viscositätspolhöhe genannt — ermitteln (28). Eine ebenfalls einfache Formel wurde von *Cragoe* angegeben (29). Von verschiedenen Forschern wurde die Ableitung von Formeln aus physikalischen Daten versucht. Dabei zeigte es sich, daß die bekannten physikalischen Daten nicht ausreichen oder die in den Formeln auftretenden physikalischen Größen (z. B. die Assoziationswärme) wenigstens bisher nicht bestimmbar waren (30). Die erhaltenen Formeln sind für den praktischen Gebrauch zu umständlich.

Zur Kennzeichnung der Öle ist der „Viscositätsindex“ von *Dean* und *Davis* besonders in Amerika weitgehend eingeführt (31) und mehrfach verbessert (32) und abgeändert (33). Die Beziehung zwischen Viscosität bei einer bestimmten Temperatur und dem spezifischen Gewicht ergibt den sogenannten Viscosität-Schwere-Index (34).

Die Viscositätsbestimmung von Mischungen kann man mit Hilfe der Viscosität-Temperatur-Blätter vornehmen; genauer ist die Errechnung aus den Molekulargewichten der Komponenten (35, 23), wobei man aber noch die Assoziationskräfte berücksichtigen muß (36).

Chemische und physikalische Vorgänge bei der Verarbeitung²⁾.

1. Vorbehandlung und Destillation.

Die Zerstörung der Rohöl-Wasser-Emulsionen geschieht nach verschiedenartigen Methoden. Weite Verbreitung hat ein Präparat — Tret-O-Lite genannt — gefunden, das aus öl- und harzsaurem Natrium, Wasserglas, Phenol, Paraffin und Wasser besteht (37). Viel benutzt werden Sulfonsäuren (erhalten durch Behandlung von Mineralölen mit Schwefelsäure) (38); ebenso kann man auch Abfallnatronlauge verwenden (39). In zahlreichen Fällen leisteten Zentrifugen wertvolle Dienste (40); besonders wirksam ist aber die Behandlung der Emulsion mit Hochfrequenzfeldern (41).

Leitet man das Rohöl — nach geringem Erhitzen — in einen unter Vakuum stehenden Verdampfer, so kann man aus diesem sowohl Schwefelwasserstoff als auch die niedrigst siedenden Kohlenwasserstoffe (Propan, Butan) entnehmen, die dann unter Druck kondensiert werden (42).

2. Spalten.

Theorie der Spaltung. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur tritt ein Zerfall der Moleküle ein; Äthylenkohlenwasserstoffe zerfallen leichter als Paraffinkohlenwasserstoffe, wobei der Unterschied für Verbindungen mit steigendem Molekulargewicht immer geringer wird (43). Naphthene sind noch weniger spaltbar, und am beständigsten sind die Aromaten (44).

Hochmolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe zerfallen zunächst in Olefine und Paraffine von etwa dem halben Molekulargewicht. Bei höherer Temperatur oder längerer Verweilzeit tritt dann als sekundäre Reaktion Polymerisation der Olefine ein. Dementsprechend enthalten die höher als Benzin siedenden Öle, die einmal durch die Spaltanlage gegangen sind (sogen. Rücklauföle), mehr Aromaten und sind daher schwerer spaltbar als das Ausgangsöl. Die Polymerisation in der Spaltzone geht bei genügend langer Verweilzeit bis zur Koksbildung (44).

Erhöhung des Druckes und der Temperatur bewirkt Abnahme des Gehalts des Spaltbenzins an Olefinen und Paraffinen und Zunahme an Naphthenen und Aromaten (45).

²⁾ Vgl. hierzu auch die apparative Seite des Gegenstandes in Chem. Fabrik 6, 249, 261, 274 [1933].

Die primäre Spaltreaktion, der Zerfall, ist endotherm, die sekundäre Reaktion, die Polymerisation, ist exotherm; die Spaltung schwerer Öle verbraucht mehr Wärme als die Spaltung leichter Öle (46).

Beim Spalten von Gasöl bei gewöhnlichem Druck soll die Reaktionsgeschwindigkeit bei 450° sich bei einer Temperaturerhöhung um 14° und bei 600° bei einer solchen von 21° verdoppeln (47). Andererseits wurde bei der Aufspaltung von Destillatbenzinen gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 500 und 700° sich erst bei einer Temperaturerhöhung von 70° verdoppelt. Die Reaktion verläuft autokatalytisch, so daß bereits teilweise gespaltene Destillatbenzine schneller zerfallen (48).

Dampfphasenspaltung. In den letzten Jahren wurden Dampfphasenspaltverfahren ausgearbeitet, d. h. Verfahren, bei denen die Öle in Dampfform bei geringem Druck (z. B. 0,5—2 at) nur kurze Zeit (z. B. 2 s) auf hohe Temperaturen, d. h. über 500°, erhitzt werden. Es entstehen dabei große Mengen Gas (z. B. 20 Gew.-%), in denen viel ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden sind (49). Man erhält bei den Dampfphasenspaltverfahren zwar sehr klopfeste Benzine, doch sind diese meist schwer raffinierbar. Größere Bedeutung haben diese Verfahren nicht erlangt, da man inzwischen gelernt hat, nicht klopfeste Benzine durch Wärmebehandlung in klopfeste umzuwandeln (50).

Besondere Spaltverfahren. Nach den Untersuchungen von *Beall* (51) verringern organische Sauerstoffverbindungen die Koksbildung bei der Spaltung. In Gegenwart geringer Mengen Sauerstoff und Spuren von Stickoxyd als Katalysator entsteht aus dem Naturgas unter hohem Druck ein Aldehyde, Ketone usw. enthaltendes Gemisch, das man dem Öl beimengt, so daß es nur auf eine verhältnismäßig geringe Spalttemperatur erhitzt zu werden braucht. Die Einführung von Luft in das Spaltgut beschleunigt die Spaltreaktion; ferner wird das Spaltbenzin klopfester (52).

Katalysatoren werden beim Spalten wenig angewandt. Bevorzugt werden nur Bleicherde und aktive Kohle (53).

Von verschiedenster Seite wird immer behauptet, daß man die Spaltung von Ölen oder Öldämpfen durch stille, elektrische Entladungen beschleunigen kann. Die Wirkung könnte erstens in einer weitgehenden Ionisierung der Öldämpfe liegen (elektrothermische Theorie), zweitens in einer Durchwirbelung der Dämpfe, möglicherweise einem Elektronenbombardement (elektromechanische Theorie), und drittens in einer Abscheidung des entstandenen Benzins bzw. des Rückstandes aus den übrigen Dämpfen (Theorie der elektrischen Abscheidung). Von den Verfechtern dieser Vorschläge wird die zweite Theorie für die wahrscheinlichere gehalten (54).

Spalten mit Aluminiumchlorid. Bei der Spaltung mit Hilfe von $AlCl_3$ (55) tritt gleichzeitig auch dessen polymerisierende Wirkung in Erscheinung, so daß niemals eine Ausbeute über 70% erzielt werden kann; ferner tritt auch immer eine Hydrierung ein (56).

3. Hydrierung.

In Deutschland wurde das Öl von Volkenroda im Leunawerk in der Hydrierungsanlage aufgearbeitet. Arbeitet man auf eine möglichst hohe Ausbeute an Benzin, so erhält man oft mehr als 100 Vol.-% Ausbeute. Die Hydrierung — wenigstens von schweren Rückständen — erfolgt zweckmäßig in zwei Stufen, wobei in der ersten in flüssiger Phase im wesentlichen Mittelöle und in der zweiten in der Dampfphase aus diesen Benzin erzeugt wird (57).

Die Arbeitsweise ist etwa die gleiche wie bei der Kohlehydrierung, und zwar sowohl bei der spaltenden als auch bei der raffinierenden Hydrierung. Hochsiedende Öle werden in flüssiger Phase mit einem billigen Katalysator, z. B. auf Trägerstoffen verteiltem Eisen, und Wasserstoff durch die Heizröhren und den Reaktionsraum geleitet. Mittel- und Leichtöle werden in Dampf-Form mit Wasserstoff über im Reaktionsraum fest angeordnete Katalysatoren geführt. Bei der raffinierenden Hydrierung werden nur geringe Temperaturen bzw. kürzere Verweilzeiten angewandt als bei der spaltenden.

Am wirtschaftlichsten ist die raffinierende Hydrierung von Schmierölen, da die behandelten Öle eine geringere Temperaturabhängigkeit und eine größere Beständigkeit gegen den Angriff des Luftsauerstoffes aufweisen. Dieses Verfahren wird daher auch in Amerika angewandt (58).

Bei der raffinierenden Hydrierung von Benzinen und Benzolen — die allerdings technisch z. Zt. wohl nicht durchgeführt wird — ist von Wichtigkeit, daß auch der Thiophenschwefel entfernt werden kann, wenn man mit schwefelfesten Katalysatoren, z. B. Molybdänsulfid oder -oxyd arbeitet (59). Bei den niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen ist die Anwendung von hohem Druck nicht immer erforderlich, wenn auch wohl zweckmäßig (60).

4. Raffination.

a) Einfluß der Fraktionierung. Zerlegt man die Benzine in eine Anzahl von Fraktionen steigenden Siedepunkts, so kann man die Fraktionen, da sich in einzelnen von ihnen bestimmte Verbindungen, die durch Raffination entfernt werden müssen, anhäufen, verschiedenartigen Behandlungen unterwerfen. Im allgemeinen bedürfen die niedrigsiedenden Anteile kaum einer Behandlung oder nur einer Alkaliwäsche. Die mittleren sind mit verdünnter Säure zu behandeln oder mit Natriumplumbitlösung, während die höhersiedenden mit konzentrierter Säure raffiniert werden müssen (61).

b) Raffination mit Schwefelsäure. Obgleich die konzentrierte Schwefelsäure immer einen Teil der ungesättigten und auch der aromatischen Kohlenwasserstoffe in fast wertlosen Säureteer überführt, ist sie noch immer das am meisten benutzte Raffinationsmittel. Bei Spaltbenzinen muß man folgende Faktoren, die von Einfluß auf das Ergebnis der Raffination sind, genau festlegen: 1. Rührdauer während der Säurebehandlung, 2. Dampfmenge während der Redestillation, 3. Lagerdauer vor der Redestillation, 4. Wasserwäsche vor der Neutralisation mit Natronlauge, 5. Temperatur während der Säurebehandlung, 6. Absitzzeit für den Säureteer (62).

Zieht man das Spaltbenzin zuerst mit Natronlauge aus und behandelt es dann mit verdünnter Säure (z. B. 30%iger) in der Kälte, so kann man aus dieser nach der Behandlung Alkohole und organische Stickstoffverbindungen gewinnen. Durch weitere Behandlung mit z. B. 75%iger Schwefelsäure bei etwa 50° und dann mit Natronlauge erhält man ein kloppfestes Benzin mit ausreichender Lagerbeständigkeit (63).

Bei der Behandlung von Spaltbenzinen mit konzentrierter Schwefelsäure entstehen aus den Olefinen neben den leicht mit Natronlauge auswaschbaren Monoalkylsulfaten Dialkylsulfate; diese lassen sich nicht auswaschen und nur mit einer 20%igen Natronlauge unter Druck verseifen. Es empfiehlt sich aber, dies vor der Redestillation zu tun, da man dann ein besseres Benzin

erhält (64). Läßt man auf ungesättigte Verbindungen enthaltende Öle oder Benzine konzentrierte Schwefelsäure stufenweise einwirken, so bilden sich zunächst lösliche und unlösliche Reaktionsprodukte. Die öllöslichen Reaktionsprodukte werden erst bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure entfernt und dann auch nur teilweise (65).

Außer durch Verdünnen oder Arbeiten in der Kälte kann man die polymerisierende Wirkung der Schwefelsäure auch durch den Zusatz von Borsäure herabsetzen (66). Ebenso soll es zweckmäßig sein, zur Raffination von Spaltbenzin noch freie Säure enthaltenden Säureteer zu benutzen (67).

c) Natronlauge wäsche. Durch Waschen der Öle vor der Behandlung mit Schwefelsäure mit Natronlauge entfernt man die Naphthensäuren, die man nutzbar machen kann, und verringert die Gefahr der Emulsionsbildung (68).

Mercaptane lassen sich durch Natronlauge nicht vollständig entfernen, da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion: $\text{RSH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{RSNa} + \text{H}_2\text{O}$ handelt. Mit steigendem Molekulargewicht des Alkylradikals (R) des Mercaptans wird es immer schwieriger, dieses durch Alkali zu entfernen (69).

Der Schwefelwasserstoff wird leicht durch den Luftsauerstoff zu Schwefel dehydriert, der nur schwer zu entfernen ist. Infolgedessen soll man das Benzin noch im Kühler, bevor es Gelegenheit hat, mit Luft in Berührung zu kommen, mit Natronlauge auswaschen (70).

d) Andere Chemikalien. Die Reinigung von Spaltbenzinen mit Aluminiumchlorid ist nicht zu empfehlen, da bei der Verwendung größerer Mengen Aluminiumchlorid eine zu starke Polymerisation eintritt und bei Verwendung geringer Mengen keine ausreichende Reinigung erzielt wird (71).

Fast alle Benzine werden nach der Säurebehandlung mit einer Natriumplumbitlösung behandelt, unter Zusatz geringer Mengen Schwefel. Mit Mercaptanen treten folgende Reaktionen ein:

1. $2\text{RSH} + \text{Na}_2\text{PbO}_2 = (\text{RS})_2\text{Pb} + 2\text{NaOH}$
2. $(\text{RS})_2\text{Pb} + \text{S} = \text{RSSR} + \text{PbS}$
3. $\text{PbS} + 2\text{NaOH} = \text{PbO} + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
4. $2\text{RSH} + \text{S} + 2\text{NaOH} = \text{RSSR} + \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

Mithin werden die korrodierend wirkenden Mercaptane in die harmloseren Disulfide umgewandelt. Das ursprünglich im Na_2PbO_2 enthaltene PbO wandelt sich um in PbS , das Mercaptane adsorbiert, aber durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes wieder in Na_2PbO_2 zurückverwandelt wird (72). Der Luftsauerstoff bewirkt aber auch unmittelbar eine Umwandlung von Mercaptanen in Disulfide (73).

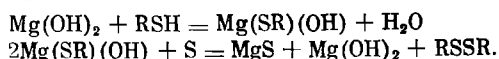
Die Wirkung der Natriumhypochloritlösung besteht ebenfalls in einer Oxydation der Mercaptane zu Disulfiden. Man muß ganz bestimmte Konzentrationen an Hypochlorit und Natronlauge innehalten, damit einerseits keine zu starke Chlorierung eintritt, andererseits die Einwirkung nicht zu langsam erfolgt (74).

Von größerer Bedeutung als Raffinationsmittel ist in letzter Zeit metallisches Natrium geworden, das bei etwa 200° verwendet wird und den Schwefel aus den Schwefelverbindungen als Na_2S herausnimmt (75). Leider ist dieses Natriumsulfid sehr hart und schwer aus der Apparatur zu entfernen.

Von guter Wirkung soll auch Phosphorpentoxyd sein, welches in Asphalt verteilt wird; das Benzin wird als Dampf hindurchgeleitet oder das Gemisch mit flüssigen Ölen verrührt (76).

Als neues Reagens wurde ferner der Brucit eingeführt. Er dient sowohl zur Neutralisation von Ölen nach der Schwefelsäurebehandlung als auch zur Um-

wandlung von Mercaptanen in Disulfide, wenn man Schwefel zusetzt:



Das sich auf der Oberfläche des Brucits absetzende MgS wird durch Kochen mit Wasser und verdünnter Natronlauge regeneriert (77).

Vorgeschlagen wurde auch die Verwendung von Berylliumhalogeniden, Borhalogeniden und den wasserfreien Halogeniden des Wismuts. Insbesondere soll Borfluorid benutzt werden (78). Die Aufgabe, die Spaltbenzine zu raffinieren, ohne die Klopfestigkeit zu beeinträchtigen, liegt auch dem *Lachman*-Verfahren zugrunde. Bei diesem werden die Benzine in Dampfform durch eine etwa 85%ige Lösung von Zinkchlorid geleitet. Die Mercaptane sollen dabei in Thioäther übergehen:



die freigewordene Salzsäure wird in einem anschließenden Kalkturm neutralisiert (79). Um Schwefelwasserstoff und andere Schwefelverbindungen möglichst zu entfernen, soll es zweckmäßig sein, der Zinkchloridbehandlung eine Wäsche mit Natronlauge vorzuschalten (80).

Auch andere Metallsalzlösungen, z. B. solche von Kupfersalzen oder Metalljodiden, sollen sich zur Dampfphasenbehandlung von Benzinen eignen (81).

e) *Raffination durch Wärmebehandlung*. Die Reinigung von Spaltprodukten läßt sich mit Vorteil auch durch einfaches Erhitzen unter hohem Druck mit oder ohne die Polymerisation beschleunigenden Stoffen, wie Bleicherde, bewirken, da man die Bedingungen von Temperatur, Druck und Zeit so wählen kann, daß nur die stark ungesättigten Verbindungen polymerisiert, also die stark zur Harzbildung neigenden Bestandteile entfernt werden. Die dabei auftretenden Verluste werden durch den Zusatz der bei einem früheren Arbeitsgang als Destillationsrückstand erhaltenen Polymeren verwendet (82).

f) *Raffination mit Bleicherde*. Vielfach wird den zu destillierenden Ölen bzw. Destillationsrückständen, aber auch Benzin, Bleicherde beigemischt, das Gemisch dann in Röhren erhitzt und in Verdampfer eingeleitet. Die Dämpfe werden fraktioniert kondensiert, während der Rückstand durch Filtration von der Bleicherde befreit werden kann (83).

g) *Selektive Lösungsmittel*. Während bisher die Aufgabe selektiver Lösungsmittel, wie schweflige Säure und Phenol, in der Entfernung von Schwefelverbindungen, ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen bestand, will man jetzt aus Schmierölen auch noch einen Teil der sogenannten Naphthenkohlenwasserstoffe entfernen, so daß ein Raffinat zurückbleibt, welches eine möglichst geringe Temperaturabhängigkeit der Viskosität aufweist.

Ferris, Birkhimer und Henderson haben 110 Lösungsmittel auf ihre Eignung für diesen Zweck untersucht (84). Angewendet werden im Großbetrieb Nitrobenzol (85), Phenol (86), Dichloräthyläther (Chlorex) (87) und Crotonaldehyd (88).

Das *Edeleanu*-Verfahren ist für den gleichen Zweck nach zwei Richtungen hin weiterentwickelt worden: 1. arbeitet man mit einem Gemisch von Benzol und schwefliger Säure und 2. mit schwefliger Säure allein, aber bei höheren Temperaturen (89).

Bei allen diesen Verfahren ist die Ausbeute, je nach der Menge des Extraktes, im allgemeinen unter 70%, im Durchschnitt etwa 50%.

h) *Entparaffinieren*. Die die Schmieröle enthaltenden Destillate oder Rückstände werden im allgemeinen mit einem Verdünnungsmittel versetzt, abgekühlt und dann von ausgeschiedenem Paraffin befreit. Man soll bei der Destillation die Fraktionen möglichst so abnehmen, daß man solche mit gut und solche mit schlecht kristallisierendem Paraffin erhält. Die ersteren eignen sich zur Behandlung in der Filterpresse, die letzteren zum Zentrifugieren.

Während im allgemeinen als Verdünnungsmittel Benzine verwendet werden, soll Trichloräthylen von Vorteil sein, da dann das Ölverdünnungsmittelgemisch spezifisch schwerer ist als das Paraffin und beim Zentrifugieren nach außen abgeschleudert wird, während das Paraffin an der Achse durch Transportvorrichtungen entfernt werden kann (90).

Andere Lösungsmittel, z. B. Amylalkohol, Butyraldehyd, Formiate, Ketone, Terpentinöl und viele andere wurden von *Poole* und Mitarbeitern auf ihr Lösungsvermögen für Paraffin und Öle untersucht (91).

Bei tiefen Temperaturen soll sich Methylenchlorid durch eine hohe selektive Lösungsfähigkeit auszeichnen (92). Auch von der *Edeleanu-Gesellschaft* wird die Verwendung von bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen, chlorierten Kohlenwasserstoffen vorgeschlagen (93).

Um zu bewirken, daß das Paraffin in amorpher Form ausfällt, also derart, daß es leicht durch Zentrifugieren entfernt werden kann, setzt man dem zu entparaffinierenden Öl amorphes Paraffin oder eine hochsiedende Kohlenteerfraktion oder auch einen Erdöldestillationsrückstand von hohem spezifischen Gewicht zu (94).

Ceresingewinnung. Das sogenannte amorphe Paraffin besteht ganz oder teilweise aus Ceresin (s. oben). Bei einer Destillation bei verhältnismäßig hohen Temperaturen werden zuerst die Ceresine zerlegt (95). Aus einem bei einer schonenden Destillation gewonnenen Rückstande kann man jedoch das Ceresin mit Hilfe von Absorptionsstoffen und Lösungsmitteln gewinnen (96).

5. Stockpunkterniedriger.

Das Auskristallisieren von Paraffin aus Schmierölen bei tiefen Temperaturen („Stocken“ der Öle) wird durch den Zusatz hochmolekularer Stoffe verhindert. Als besonders wirksam erwiesen sich nach der *Friedel-Crafts*-schen Reaktion erhaltene Kondensationsprodukte von aliphatischen Kohlenwasserstoffen (Paraffin) mit aromatischen (Naphthalin) (97) (in Amerika „Parafflow“ genannt). Der Stockpunkt eines Öles wird beispielsweise von 0° auf –20° herabgesetzt. Die Wirkung der Stockpunkterniedriger ist bei Ölen, die beim Abkühlen kristallines Paraffin liefern, größer als bei Ölen, die nur „amorphes“ Paraffin enthalten (98).

6. Antioxydationsmittel und Mittel zur Verhinderung der Harzbildung.

Es sind zahlreiche Substanzen vorgeschlagen worden, die die Oxydation von Schmiermitteln durch den Luft-sauerstoff verhindern, z. B. aus Erdöl gewonnene Stickstoffbasen (99), Alkylen-Diaryl-Diamine (100), Bleitetraäthyl (101), polymerisierte Styrole und Indole (102) usw. Von einer weitgehenden Anwendung derartiger Stoffe bei Schmier- oder Isolierölen ist allerdings nichts bekanntgeworden. Dagegen werden Mittel zur Verhinderung der Harzbildung Benzinen und Benzol in großem Umfang zugesetzt. Wenn das Benzin nicht deswegen mit Schwefelsäure raffiniert wer-

den muß, weil es zu schwefelhaltig ist, sollte man es — nach der Ansicht von *Egloff* — überhaupt nicht raffinieren, sondern nur mit einem Mittel zur Verhinderung der Harzbildung versetzen. Besonders verbreitet sind in Amerika der „Universal Inhibitor“ (ein Hartholzdestillat) und Monobenzyl-p-aminophenol, in England für Benzole eine schwefelarme Kresolfraktion (103).

Vor kurzem wurde gefunden, daß die zwischen 170 und 180° siedenden Anteile des rohen Spaltbenzins — in geringer Menge dem raffinierten Spaltbenzin zugesetzt — die Harzbildung verhindern (104).

7. Farbstoffe und Mittel zur Erzeugung von Fluoreszenz.

Der in Amerika fast allgemein übliche Zusatz von Farbstoffen zu Benzin hat nicht nur den Zweck, dieses zu kennzeichnen, sondern auch den, die gelbliche Färbung der nicht sehr weit ausraffinierten Benzine zu verdecken. Nachdem rote und grüne Farbstoffe schon lange bekannt waren, machte die Auffindung eines genügend löslichen und beständigen blauen Farbstoffes noch Schwierigkeiten (105).

Da pennsylvanische Schmieröle eine grüne Fluoreszenz aufweisen, setzt man anderen Ölen Stoffe zu, die den Ölen eine grüne Fluoreszenz erteilen, z. B. geringe Mengen einer Kohlenteerfraktion, Rückstände von der Aluminiumchloridbehandlung u. dgl. (106).

Synthese und andere chemische Verfahren.

1. Polymerisation.

Wenn man Spaltprodukte, die reich sind an ungesättigten Verbindungen mit Polymerisationsmitteln, wie Aluminiumchlorid oder Schwefelsäure, behandelt, so erhält man höherviscose Produkte. Es stellte sich heraus, daß man von möglichst paraffinreichen Ölen ausgehen und von den Spaltprodukten nur eine bestimmte Fraktion (Sdp. um 175°) nehmen und endlich die Polymerisation mit Aluminiumchlorid nach der Verdünnung mit Benzin vornehmen muß, um Öle zu erhalten von einer äußerst geringen Temperaturabhängigkeit der Viskosität, großer Oxydationsbeständigkeit und niedrigem Stockpunkt (107). Derartige Öle werden in Amerika in großen Mengen als „Syntholub“ in den Handel gebracht.

Polymerisiert man andere, an Olefinen und Diolefinen reiche Spaltprodukte mit Aluminiumchlorid, so kann man Harze erhalten, die sich für viele industrielle Zwecke eignen sollen (108).

Wenn auch die Gewinnung von Schmierölen durch Extraktion von Spaltrückständen mit Lösungsmitteln vorgeschlagen wird (109), so dürfte man auf diesem Wege doch wohl kaum zu guten Schmierölen kommen.

2. Flüssige Kohlenwasserstoffe aus Gasen; Oxydation und Chlorierung.

Die Spaltgase bilden schon jetzt in Amerika ein wichtiges Ausgangsprodukt (110). Beispielsweise gewinnt man über die Chlorhydrine das Chlorex (Dichloräthyläther), das als selektives Lösungsmittel benutzt wird (s. oben). Ferner werden Äthyl- und vor allem Isopropylalkohole in steigenden Mengen erzeugt (111), die als Lösungsmittel in der Lackindustrie Verwendung finden. Dem gleichen Zwecke könnten Polymerisationsprodukte aus den Spaltgasen dienen (112).

In Amerika ist man auf dem Wege, das dort im Überfluß vorhandene Naturgas zunächst bei hoher Temperatur durch thermische Behandlung in Olefine aufzuspalten und diese dann bei mäßiger Temperatur und höherem Druck zu flüssigen, an Aromatenreichen Produkten

zu polymerisieren (113). Dieses Gebiet ist jetzt von einem ganzen Netz von Patenten bedeckt.

Die Oxydation von Methan zu Formaldehyd und Methanol scheint, obgleich durch die Verwendung von Stickoxyd als Katalysator Fortschritte gemacht wurden, noch nicht endgültig beherrscht zu werden (114). Man kann aber das Methan des Naturgases mit Wasser oder Kohlensäure in Kohlenoxyd und Wasserstoff umwandeln und dieses Gemisch für die Synthese von Methanol, Formaldehyd, Aceton usw. (115) verwenden oder auch als Stadtgas benutzen. Verbrennt man das Methan zu Kohlensäure, so erhält man diese in reiner Form, wie man sie zur Herstellung von „Trockeneis“ benötigt (116).

Auch an die Chlorierung von Methan zu Methylchlorid, Chloroform und Kohlenstoff-tetrachlorid ist viel Laboratoriumsarbeit gewandt worden, so daß mit einer großtechnischen Lösung in naher Zukunft zu rechnen ist (117).

Die höheren Homologen, z. B. Pentan, lassen sich leichter chlorieren als Methan. Die Chlorierungsprodukte werden dann auf Amylalkohole und Amylacetat u. dgl. weiterverarbeitet. Diese als Lösungsmittel dienenden Produkte werden bereits in großen Mengen auf diese Weise hergestellt (118).

3. Flammruß.

Der amerikanische, aus Naturgas, insbesondere der nach dem „Thermatomic“-Verfahren (119) hergestellte Flammruß hat sich in dem letzten Jahrzehnt die ganze Welt erobert und ist heute für die Gummiindustrie unentbehrlich (120). Durch Anwendung von Druck bei der Flammrußgewinnung kann die Ausbeute wesentlich erhöht werden, theoretisch bis auf etwa 38% des im Gas enthaltenen Kohlenstoffs (121).

Analyse.

1. Destillation.

Zur Analyse von Naturgasen und Leichtbenzinen wurden von *Podbielniak* Apparate ausgebildet, in denen die einzelnen Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Kondensation scharf voneinander getrennt werden können (122).

Die Bewertung von Rohöl erfolgt bei neueren Arbeiten des *Bureau of Mines* durch Destillation im Vakuum aus einem 5-l-Glaskolben mit angeschmolzener Fraktionierkolonne. Der Kolben befindet sich in einem elektrisch beheizten Metallbad. Die Kolonne weist zwei konzentrische Luftmäntel auf, deren innerer elektrisch beheizt werden kann (123).

Andererseits wurde vorgeschlagen, die Destillation der Schmierölfraktionen bei gleichbleibender Temperatur mit Wasserdampf auszuführen, so daß das sich zeitlich ändernde Mengenverhältnis von Destillat und kondensiertem Wasser als Maß für die Ausbeute an den einzelnen Fraktionen dienen kann (124).

Um eine Zersetzung der Schmieröle völlig zu vermeiden, soll man sie im Kathodenvakuum destillieren. Die dazu anfänglich vorgeschlagene Apparatur konnte sehr vereinfacht werden (125).

2. Dampfdruck.

Der Dampfdruck von Benzenen soll nicht zu groß sein, damit nicht in den Zuleitungsrohren am Auto vom Benzintank zur Pumpe eine zu starke Verdampfung eintritt. Der wahre Dampfdruck wird gemessen, indem man das Benzin stark kühlt, die Gase absaugt und den Dampfdruck am Manometer bei verschiedenen Temperaturen abliest (126).

Im allgemeinen wird aber der Dampfdruck nur bei einer Temperatur und bei Gegenwart einer bestimmten Luftmenge in einem in seinen Abmessungen genau festgelegten Apparat bestimmt (127). Die Messung des Druckes bei konstantem Volumen kann ersetzt werden durch die Messung der bei der teilweisen Verdampfung des Benzins in einer bestimmten Luftmenge bei konstantem Druck auftretenden Zunahme des Volumens (128).

3. Wärmegrößen.

Bei der Bestimmung der kritischen Temperatur soll man die Öle mit Hilfe einer Rührvorrichtung in dauernder Bewegung halten (129). Die spezifische Wärme von Erdölen läßt sich wohl am besten in elektrisch geheizten Calorimetern ermitteln (130).

4. Viscosität.

Die obenerwähnten Arbeiten über die mathematische Erfassung der Temperaturabhängigkeit der Viscosität erfordern genauere Viscositätsmessungen, als sie in der bisher üblichen Weise in den technischen Viscosimetern erhalten würden. Es wurde daher in der letzten Zeit eine ganze Anzahl neuer Viscosimeter ausgearbeitet (131), von denen sich vielleicht eins oder zwei, welche eine große Meßgenauigkeit und einfache Handhabung mit billiger Herstellbarkeit verbinden, durchsetzen und die bisher benutzten Viscosimeter verdrängen werden.

Viel Mühe wurde auf die Aufstellung von Umrechnungsformeln der in den technischen Viscosimetern erhaltenen Ausflußzeiten in das absolute Maßsystem verwandt. Von der American Society for Testing Materials (A.S.T.M.) wurden Formeln für die Umrechnung der Saybolt-Sekunden in Centistok aufgestellt. Die damit errechneten Werte stimmen aber mit den von *Garner* und *Kelly* gefundenen Werten nicht überein (132). Man muß daher bei derartigen Umrechnungen immer noch mit Fehlern bis zu einigen Prozenten rechnen.

Zur genauen Berechnung der Viscosität von Mischungen aus den Viscositäten der Komponenten muß man die auftretende Assoziation berücksichtigen (133). Für eine annähernde Ermittlung der Viscosität von Ölmischungen bedient man sich der Temperatur-Viscosität-Blätter (134).

Die Viscosität von Schmierfetten soll man bei einem höheren Druck bestimmen, da dann die bei den Ölen beobachteten Gesetzmäßigkeiten für die Temperatur- und Druckabhängigkeit gelten (135).

5. Zerlegung der Öle und Benzine.

Während sich in Destillatbenzinen die ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe noch mit einiger Genauigkeit durch Schwefelsäure verschiedener Konzentration bestimmen lassen, ist dies für Spaltbenzine nicht mehr der Fall. Von *Faragher*, *Morrell* und *Levine* werden daher die ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe zusammen durch Schütteln mit 91%iger Schwefelsäure (Volumabnahme L_1), Destillieren bis 5° über der ursprünglichen Siedeschlußtemperatur (Volumabnahme L_2), Schütteln mit 98%iger Schwefelsäure (Volumabnahme L_3) als Summe der eingetretenen Volumabnahmen ($L_1 + L_2 + L_3$) bestimmt. Ferner werden in einer zweiten Probe durch Behandeln mit Schwefelchlorür und Destillieren die ungesättigten Kohlenwasserstoffe entfernt und dann die Aromaten durch Nitrierung bestimmt (136).

Für an aromatischen Kohlenwasserstoffen reiche Benzine eignet sich eine Methode von *Manning* und *Shepherd*. Die Benzine werden im Luftstrom verdampft und dann durch eine Kaliumnitrat enthaltende Schwefel-

säure geleitet. Die Aromaten werden aus dieser als Nitrokörper isoliert (137).

Die Bestimmung der Naphthene neben den Paraffinen erfolgt in dem nur noch diese Kohlenwasserstoffe enthaltenden Rest mit Hilfe des Anilinpunktes, d. h. der Temperatur, bei welcher die Lösung des Kohlenwasserstoffgemisches in dem gleichen bzw. dem optimalen Volumen Anilin sich beim Abkühlen entmischt. Der Anilinpunkt ist aber vom mittleren Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffgemisches, also auch von dessen mittlerer Temperatur abhängig (138). An Stelle der Bestimmung des Anilinpunktes wird die Bestimmung des entsprechenden Ammoniakpunktes empfohlen (139). Zur Bestimmung und Isolierung der Olefine wurden die organischen Persäuren herangezogen (140). Die Diolefine lassen sich mit Hilfe von Maleinsäureanhydrid isolieren (141).

6. Jod-, Brom- und Rhodanzahl.

Jod und Brom können — je nach den gewählten Bedingungen — entweder nur addiert werden oder aber auch substituierend wirken. Nach *Galle* soll aber eine abgeänderte Jodzahlschnellmethode nach *Margosches* bei Mineralölen befriedigende Werte geben (142). Auch die Bestimmung der Rhodanzahl wird in neuerer Zeit empfohlen (143).

7. Schwefelbestimmung.

Da der Schwefel korrodierend wirken kann, wird sowohl der Bestimmung des Gesamtschwefels als auch der von korrodierendem Schwefel große Bedeutung beigegeben. Für die Bestimmung des Gesamtschwefels wurde die Methode von *Ter Meulen* und *Heslinga*, bei welcher die Öle im Luftstrom verbrannt, die Gase in einer alkalischen oder oxydierenden Lösung aufgefangen werden und die entstandene Schwefelsäure durch Titration oder Fällung ermittelt wird, von *Grote* und *Krekeler* vervollkommen (144). Zur Bestimmung des korrodierenden Schwefels kann außer Kupferpulver auch Quecksilber benutzt werden (145).

8. Harzbildung.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe neigen zur Polymerisation und zur Oxydation durch den Luftsauerstoff. Man unterscheidet bei der Analyse den Gehalt an vorhandenem und bei Behandlung mit Sauerstoff sich bildendem Harz (146).

9. Alterungsneigung.

Während in den früheren Jahren, etwa 1922 bis 1928, eine große Zahl von Methoden zur Bestimmung der Alterungsneigung von Mineralölen, insbesondere der Isolieröle, vorgeschlagen wurde, hat man sich in den letzten Jahren mehr der Frage gewidmet, welche dieser Methoden mit dem Verhalten der Öle im praktischen Gebrauch übereinstimmt. Zu einem endgültigen Ergebnis ist man dabei aber noch nicht gekommen.

Nach der neuen Methode von *Weiß* und *Salomon* wird die Alterung bei höherer Temperatur (115°) in Gegenwart von Kupfer zeitlich verfolgt. Die so erhaltenen Kurven der Schlamm- und Harzbildung sollen nicht nur die Geschwindigkeit der Alterung des Öles im Betrieb, sondern auch die chemische Natur des Öles und den Raffinationsgrad erkennen lassen (147).

10. Kohlebildung.

Keine der bekannten Laboratoriumsprüfmethoden gestattet eine einwandfreie Vorhersage der Bildung von Kohlerückstand aus Schmierölen im Automotor. Vielmehr muß man sowohl die Alterungsneigung wie die

Koksbildung beim Erhitzen und endlich noch die Verdampfbarkeit des Öles berücksichtigen (148). In England wird übrigens jetzt die Bestimmung des Verkokungsrückstandes nach *Ramsbottom* der nach *Conradson* vorgezogen (149).

11. Verhalten der Treibstoffe im Motor.

Nachdem zur Ermittlung der Klopfestigkeit von Benzin u. dgl. verschiedene Motore benutzt wurden und auch verschiedene Bewertungsarten sich eingeführt hatten, hat man den Versuch gemacht, international sich auf einen Motor und eine Wertzahl zu einigen. Von einem englisch-amerikanischen *Cooperative Fuel Research Committee* wurden ein Motor (sogen. C.F.R.-Motor) und die Prüfmethode genormt. Ferner drückt man die Klopfestigkeit durch die Octanzahl aus, d. h. man gibt an, wieviel Prozent „Isooctan“ in einem Gemisch von Isooctan (Trimethylisobutylmethan) mit n-Heptan enthalten sein müssen, damit das Gemisch dieselbe Klopfestigkeit besitzt wie der zu untersuchende Kraftstoff.

Leider scheint sich diese Bewertungsart aber für hochklopfeste und auch für Benzol und Alkohol enthaltende Treibstoffe noch nicht befriedigend zu eignen (150).

Für Dieseltreibstoffe hat man die Bestimmung der Cetenzahl empfohlen, d. h. man gibt an, wieviel Prozent Ceten in einem Gemisch von Ceten (Hexadecylen) und Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol) enthalten sein müssen, damit das Gemisch im Dieselmotor dasselbe Zündverhalten zeigt wie der zu untersuchende Treibstoff (151).

Literatur.

(1) *Berl*, Petroleum 28, Nr. 3, 1—10 [1932]. *LIEBIGS Ann.* 493, 97, 124, 135 [1932]. — (2) *Hackford*, Journ. Inst. Petrol. Technologists 18, 74 [1932]. — (3) *Freund*, Petroleum 28, Nr. 3, 1—8 [1932]. — (4) *Rakusin*, Petroleum 28, Nr. 3, 9 [1932]. — (5) *Lind*, Nature 127, 813 [1931]. — (6) *Albrecht*, Kali 26, 25—33 [1932]. — (7) *Shirey*, Ind. Engin. Chem. 23, 1151 [1931]. *Broz*, Arh. Kem. farm. 4, 86—90 [1930]. — (8) *von Braun*, *LIEBIGS Ann.* 490, 100 [1931], diese Ztschr. 44, 661 [1931]. — (9) *Holzmann u. von Pilat*, Brennstoff-Chem. 11, 409 [1930]; 12, 41 [1931]. — (10) *Tschitschibabin*, Chim. et Ind. 27, Sondernr. 3bis, 306 [1932]. — (11) *Tanaka u. Kobayashi*, Journ. Fac. Science, Imp. Univ. Tokyo 17, 127 [1927]. — (12) *Poth u. a.*, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1239 [1930]. — (13) *Challenger*, ref. Brennstoff-Chem. 10, 277 [1929]. — (14) *Pöll*, Petroleum 28, Nr. 7, 1 [1932]. — (15) *Fenske*, Refiner natur. Gasoline Manufacturer 11, 404 [1932]. — (16) *Washburn*, Ind. Engin. Chem. 25, 891 [1933]. — (17) *Smith bzw. Lane, Nelson, Devine u. Smith*, U. S. Dep. Commerce Bur. Mines [1930]; Techn. Paper 477, 1—32 u. 33—48. — (18) *Ssachanow, Sherdewa u. Wassiljew*, Nat. Petrol. News 23, Nr. 18, 51, u. Nr. 19, 71 [1931]. — (19) *Kraussold*, Petroleum 28, Nr. 3, 1 [1932]. — (20) *Lang u. Jessel*, Journ. Inst. Petrol. Technologists 16, 476 [1930]. — (21) *Cragoe u. Hill*, Bureau Standards Journ. Res. 7, 1133 [1931]. — (22) *Legatski*, Oil Gas Journ. 30, Nr. 49, 34 [1932]. — (23) *Eaton u. Porter*, Ind. Engin. Chem. 24, 819 [1932]. — (24) *Hachmuth*, ebenda 24, 82 [1932]. — (25) *Vellinger*, Chim. et Ind. 21, Nr. 2 bis, 268 [1929]. — (26) *Ssachanow u. Wassiljew*, Petroleum- u. Ölschieferind. (russ.) 14, 643 [1928]. — (27) *Davis u. McAllister*, Ind. Engin. Chem. 22, 1326 [1930]. — (28) *Walther*, Öl u. Kohle 1, 71 [1933]. — (29) *Cragoe*, Welterdöltagung 1933, ref. diese Ztschr. 46, 567 [1933]. — (30) *Lederer*, Kolloidchem. Beihefte 34, 270 [1931]. — (31) *Dean u. Davis*, Chem. metallurg. Engin. 36, 618 [1929]. — (32) *Davis, Lapeyrouse u. Dean*, Oil Gas Journ. 30, Nr. 46, 92 [1932]. — (33) *Larson u. Schwaderer*, Nat. Petr. News 24, Nr. 2, 26 [1932]. — (34) *McCluer u. Fenske*, Ind. Engin. Chem. 24, 1371 [1932]. — (35) *Epperson u. Dunlap*, ebenda 24, 1369 [1932]. — (36) *Lederer*, I.P.K.-Druckschrift 18 664, Beilage zu Petroleum 28, Nr. 49 [1932]. — (37) *Uren*, Nat. Petr. News 21, Nr. 27, 59 [1929]. — (38) *Standard Oil Co.*, Amer. Pat. 1 718 335. — (39) *Standard Oil Co.*, Amer. Pat. 1 726 309. — (40) *Sharples Specialty Co.*, Brit. Pat. 312 287. — (41) *Petroleum Rectifying Co. of California*, Amer. Pat. 1 838 828 u. viele andere. —

(42) *Gray Processes Corp.*, Amer. Pat. 1 868 966. *Wolfner*, Refiner nat. Gasoline Manufacturer 12, Nr. 1, 8 [1933]. — (43) *Tilitschejev u. Feigin*, Konferenzbericht über Spalten und Hydrieren, Grozny 1, 267 [1931]. Chem. Abstracts 26, 1105 [1932]. — (44) *Trusty*, Oil Gas Journ. 30, Nr. 21, 22 [1931]. — (45) *Payne u. Lowy*, Ind. Engin. Chem. 24, 432 [1932]. — (46) *Obrjatschikow*, Refiner nat. Gasoline Manufacturer 11, Nr. 1, 34 [1932]. — (47) *Geniesse u. Reuter*, Ind. Engin. Chem. 24, 219 [1932]. — (48) *Cassar*, ebenda 24, 802 [1932]. — (49) *Holland*, Oil Gas Journ. 30, Nr. 33, 22 [1931]. — (50) *Goldtrap*, ebenda 30, Nr. 48, 22 [1932]. — (51) *Beall*, Refiner nat. Gasoline Manufacturer 11, 390, 422 [1932]. — (52) *Schultz u. White*, Ind. Engin. Chem. 24, 1277 [1932]. — (53) *Haseman*, Petrol. Engr. 3, 95 [1931]. *Popa*, Chim. et Ind. 26, 1292 [1931]. *Soc. Anon. Le Carbone*, D. R. P. 540 088. — (54) *Rowland*, Electr. Engin. 50, 288 [1931]. — (55) *C. Walther*, Erdöl u. Teer 7, 577 [1931]. — (56) *Dubroff u. a.*, Petroleum- u. Ölschieferind. (russ.) 22, 19 [1932]. — (57) *Pier*, Öl u. Kohle 1, 45 [1933]. — (58) *Haslam u. Russell*, Oil Gas Journ. 29, Nr. 20, 218, u. Nr. 28, 32 [1930]. *Haslam, Russell u. Asbury*, Welterdöltagung, ref. Chem. Fabrik 6, 366 [1933]. — (59) *Taylor*, Refiner nat. Gasoline Manufacturer 9, Nr. 12, 83 [1930]. — (60) *Elgin u. a.*, Ind. Engin. Chem. 22, 1284, 1290 [1930]. — (61) *Wagner*, Amer. Pat. 1 873 738. *Seguy*, Amer. Pat. 1 884 887. *Morrell*, Amer. Pat. 1 827 537. *Espach u. Rue*, U. S. Bureau of Mines, Techn. Paper 505 [1931]. — (62) *Trusty*, Refiner nat. Gasoline Manufacturer 11, 455 [1932]. — (63) *Retalliau*, Journ. Inst. Petrol. Technologists 19, 723 [1932]. — (64) *Moser*, Petroleum 28, Nr. 26, 4 [1932]. — (65) *Bespolow*, Petroleum- u. Ölschieferind. (russ.) 16, 730 [1929]. — (66) *Cornic*, Franz. Pat. 724 324. — (67) *Rowden*, Amer. Pat. 1 845 723. — (68) *Schmitz*, Erdöl u. Teer 8, 27, 44 [1932]. — (69) *Dunstan*, Fuel Sci. Pract. 8, 441 [1931]. — (70) *Dunstan*, Oil Gas Journ. 27, Nr. 30, 138 [1928]. — (71) *Bespolow u. Degtjarewa*, Petroleumindustrie von Aserbeidschan 11, Nr. 11, 88 [1931]. *Hewelson*, Oil Gas Journ. 27, Nr. 29, 118 [1928]. — (72) *Lachman*, Ind. Engin. Chem. 23, 354 [1931]. *Öl u. Reid*, ebenda 22, 878 [1930]. — (73) *Lachman*, ebenda 23, 354 [1931]. — (74) *Hoke Martin*, Oil Gas Journ. 29, Nr. 47, 57 [1931]. — (75) *Faught*, Refiner nat. Gasoline Manufacturer 11, 272 [1932]. *Cross*, Amer. Pat. 1 865 235. — (76) *Malishev*, Petroleum 28, Nr. 17, 7 [1932]. — (77) *Gardner*, Chem. metallurg. Engin. 39, 378 [1932]; Ind. Engin. Chem. 24, 1141 [1932]. — (78) *Hofmann, Dunkel, Otto u. Heyn*, D. R. P. 550 429. — (79) *Lachman*, Oil Gas Journ. 30, 26 [1931]. — (80) *Kubulnek*, Petroleum- u. Ölschieferind. (russ.) 22, 104 [1932]. — (81) *Brit. Pat.* 359 419. *Scofield u. Oberle*, Amer. Pat. 1 843 156. — (82) *Gulf Refining Co.*, Franz. Pat. 716 450, 716 505, 716 660. *Leffer u. van Bergen*, D. R. P. 543 664. — (83) *Filtrol Co.*, Amer. Pat. 1 849 653. *Pure Oil Co.*, Brit. Pat. 328 309. *Holland*, Refiner nat. Gasoline Manufacturer 11, 26 [1932]. — (84) *Ferris, Birkhimer u. Henderson*, Ind. Engin. Chem. 23, 753 [1931]. — (85) *Ferris u. Houghton*, Oil Gas Journ. 31, Nr. 26, 65 [1932]. — (86) *Standard Oil Dev. Co. u. Stratford*, Amer. Pat. 1 860 823; Brit. Pat. 362 600. *Stratford, Moor u. Pokorny*, Nat. Petr. News 25, Nr. 13, 17 [1933]. — (87) *Page, Buchler u. Diggs*, Ind. Engin. Chem. 25, 418 [1933]. — (88) *Poole*, Nat. Petr. News 25, Nr. 33, 28 [1933]. — (89) *Kain*, Refiner nat. Gasoline Manufacturer 11, 553 [1932]. *Grote*, Öl u. Kohle 1, 173 [1933]. — (90) *Backlund*, Journ. Inst. Petrol. Technologists 19, 1 [1933]. — (91) *Poole*, Ind. Engin. Chem. 21, 1098 [1929]; 23, 170 [1931]; 24, 1215 [1932]. — (92) *Carlisle u. Levine*, Ind. Engin. Chem. 24, 384 [1932]. — (93) *Edeleanu-Gesellschaft*, Brit. Pat. 373 538. — (94) *Jones u. Sharples Specialty Co.*, Amer. Pat. 1 881 643. *Funster*, Amer. Pat. 1 857 370. *Schott*, Amer. Pat. 1 857 404. — (95) *Bestushev*, Erdöl u. Teer 7, 255, 270, 301 [1931]. — (96) *Akkermann u. Twerzin*, Russ. Pat. 14 928. *Standard Oil Co.*, Canad. Pat. 267 744. — (97) *Standard Oil Co.*, Amer. Pat. 1 815 022. — (98) *World Petrol* 3, 428 [1932]. — (99) *Ihrig*, Amer. Pat. 1 768 910. — (100) *Evans*, Amer. Pat. 1 752 945. — (101) *Callendar, King u. Mardles*, Franz. Pat. 657 377. — (102) *Brit. Pat.* 379 717. — (103) *Egloff*, Welterdöltagung, ref. Chem. Fabrik 6, 369 [1933]. — (104) *Vellinger u. Radulesco*, Compt. rend. Acad. Sciences 197, 417 [1933]. — (105) *Lederer*, Petroleum 28, Nr. 2, 5 [1932]. — (106) *Amer. Pat.* 1 839 012, i 842 856, 1 868 473, 1 869 608. — (107) *Sullivan u. a.*, Ind. Engin. Chem. 23, 604 [1931]. *S. A. E. Journ.* 29, 40 [1931]. *Barnard*, Nat. Petr. News 24, Nr. 46, 62 [1932]. — (108) *Thomas u.*

Carmody, Ind. Engin. Chem. **24**, 1125 [1932]. — (109) *Reisner*, Petrol.-Ind. Aserbeidschan **12**, Nr. 4, 58 [1932]. — (110) *Markowitsch* u. *Pigulewski*, Refiner nat. Gasoline Manufacturer **11**, 256, 303, 348 [1932]. — (111) *Herr (Gerr)*, *Pipik* u. *Meshebowskaja*, Petrol.-Ind. Aserbeidschan **12**, Nr. 2, 15 [1932]; Refiner nat. Gasoline Manufacturer **12**, 70 [1933]. — *Holzmann*, Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **28**, 245 [1931]. — *Park*, Matières grasses, Pétrole Dérivés **23**, 9375 [1931]. — (112) *Conine*, Oil Gas Journ. **31**, Nr. 45, 66 [1933]. — (113) U. S. Bureau of Mines. Repts. Invest. 3143. *Smith*, *Grandone* u. *Rall*, Nat. Petr. News **23**, Nr. 43, 69 [1931]. — (114) *Bibb*, Ind. Engin. Chem. **24**, 10 [1932]. — (115) *Hawk*, *Golden*, *Storch* u. *Fieldner*, ebenda **24**, 23 [1932]. — (116) Nat. Petrol. News **23**, Nr. 31, 45 [1931]. — (117) *Frolich* u. *Wiezewich*, Ind. Engin. Chem. **24**, 13 [1932]. — (118) *Clark*, ebenda **22**, 439 [1930]. — (119) *Moore*, ebenda **24**, 21 [1932]. — (120) *Goecke*, Öl u. Kohle **1**, 105 [1933]. — (121) *Francis*, Ind. Engin. Chem. **23**, 612 [1931]. — (122) *Podbielniak*, Brit. Pat. 380 220; Oil Gas Journ. **30**, Nr. 46, 68 [1932]. — (123) *Guthrie* u. *Higgins*, Nat. Petr. News **24**, Nr. 12, 27 [1932]. — (124) *Saal* u. *Verver*, Welterdöltagung, London 1933, ref. Chem. Fabrik **6**, 868 [1933]. — (125) *Iselin*, Chim. et Ind. **21**, Nr. 2 bis, 265 [1929]. — *Louis*, Welterdöltagung, London 1933, ref. Chem. Fabrik **6**, 368 [1933]. — (126) *Bridgeman* u. *Aldrich*, S. A. E. Journ. **27**, 93 [1930]. — (127) *Reid*, Nat. Petr. News **20**, Nr. 34, 25 [1928]. — A. S. T. M. Committee D—2, 1932, S. 393. — (128) *Bataafsche Petroleum Maatschappij*, Journ. Inst. Petr. Technologists **18**, 716 [1932]. — (129) *Eaton* u. *Porter*, Ind. Engin. Chem. **24**, 819 [1932]. — (130) *Kraussold*, Petroleum **28**, Nr. 3, 1 [1932]. —

(131) *Ubbelohde*; *Höppler*; *Steiner*; *Duffing*, Welterdöltagung, London 1933, diese Ztschr. **46**, 567 [1933]. — *Erk*, Öl u. Kohle **1**, 74 [1933]. — (132) Vgl. *Ubbelohde*, Zur Viscosimetrie, Berlin 1934, Verlag Mineralölforschung, Berlin W 8. — (133) *Lederer*, I. P. K.-Druckschrift 18 664, Beilage zu Petroleum **28**, Nr. 49 [1932]. — (134) Zu beziehen durch Sommer u. Runge, Berlin-Friedenau, Bannigsenstr. 24/25. — (135) *Larson*, S. A. E. Journ. **28**, 321 [1931]. — *Hersey* u. *Snyder*, Journ. Rheology **3**, 298 [1932]. — *Arveson*, Ind. Engin. Chem. **24**, 71 [1932]. — (136) *Faragher*, *Morrell* u. *Levine*, Ind. Engin. Chem., Anal. Ed. **2**, 18 [1930]. — (137) *Manning* u. *Shepherd*, Dep. of Scientific and Ind. Research, Fuel Research, Technical Paper Nr. 28, London 1930; Journ. chem. Soc. London **1929**, 1014. — (138) *Garner*, Journ. Inst. Petr. Technologists **14**, 699 [1928]. — (139) *Tropsch* u. *Simek*, Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag 1931, 62. — (140) *Winterfeld*, Dissertation Univ. Berlin 1933. — *Holde*, Kohlenwasserstoff-öle u. Fette, Berlin 1933, S. 518. — (141) *Birch* u. *Scott*, Ind. Engin. Chem. **24**, 49 [1932]. — (142) *Galle* u. *Böhm*, Erdöl u. Teer **8**, 76, 91 [1932]. — (143) *Hugel* u. *Krassilchik*, Chim. et Ind. **23**, Sonder-Nr., 203 [1930]. — (144) *Grote* u. *Krekeler*, diese Ztschr. **46**, 106 [1933]. — (145) *Kiemstedt*, Brennstoff-Chem. **13**, 310 [1932]. — (146) Welterdöltagung, diese Ztschr. **46**, 566 [1933]. — (147) *K. O. Müller*, *Consolati*, *Frank* u. *Meyerheim*, Erdöl u. Teer **8**, 525, 540, 557 [1932]. — (148) *Gruse*, Welterdöltagung, Chem. Fabrik **6**, 368 [1933]. — *Bandle*, Öl u. Kohle **1**, 76 [1933]. — (149) *Kelly*, Journ. Inst. Petr. Technologists **15**, 495 [1929]. — (150) Welterdöltagung, diese Ztschr. **46**, 566 [1933]. — *Schmidt*, Öl u. Kohle **1**, 63 [1933]. — (151) *Broeze*, Journ. Inst. Petr. Technologists **18**, 569 [1932]. [A. 11.]

Das Verhalten von Eisenkatalysatoren im Temperaturgebiet 250–450° gegen Leuchtgas oder ähnliche Gase.

Von Prof. Dr. ALFONS KLEMENC und Dr. JOHANN RUPP.

(Eingeg. 22. Dezember 1933.)

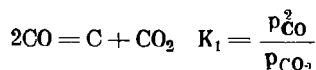
I. Chemisches Laboratorium, Anorganische Abteilung, der Universität Wien.

Leuchtgas oder die heute als Gebrauchsgas in Verwendung stehenden Gasmischungen sind keine im Gleichgewicht befindlichen Systeme, es ist in ihnen eine Reihe chemischer Reaktionen thermodynamisch möglich, welche im Bereich niedriger Temperaturen mit einer fast vollkommenen Abnahme des Kohlenoxydgehaltes verbunden sein können. Diese Reaktionen im Leuchtgas bieten ein Problem, zu dem Chemiker und Technologen immer wieder hingezogen werden, bis es gelingen wird, eine Lösung zu finden, die allen gestellten wirtschaftlichen Anforderungen entspricht.

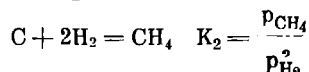
Da die Gase Äthylen, Acetylen, Benzol usw. (die schweren Kohlenwasserstoffe) sich einer reversiblen Gleichgewichtseinstellung entziehen, müssen diese bei Berechnungen außer Betracht bleiben. Es wird angenommen, daß sie sich an Katalysatoren nicht verändern (siehe weiter unten).

Folgende Reaktionen sind möglich:

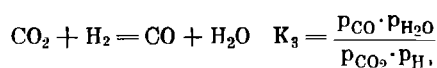
1. Zerfall des Kohlenoxyds:



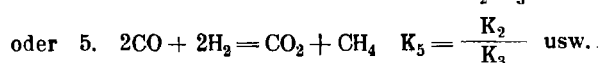
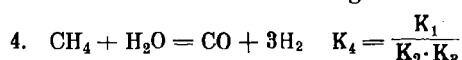
2. Die Methanbildung:



3. Das Wassergasgleichgewicht:



Die in diesen Reaktionen vorkommenden Molekelarten müssen auch untereinander im Gleichgewicht sein. Z. B.



Die abgerundeten Werte sind: (400°) $K_1 = 6 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 31,6$, $K_3 = 0,066$; ein Anfangsgas (A-Gas) muß nach Einstellung des Gleichgewichtes bei 400° auf Grund dieser Beziehungen folgende Zusammensetzung als Endgas (E-Gas) haben:

	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	H ₂	N ₂	H ₂ O	% Kon-	Heiz-
A-Gas:	0,17	0,03	0,19	0,03	0,45	0,12	0,01	—	4150
E-Gas:	Null	0,14	0,33	0,036	0,34	0,145	0,01	17	4713

A-Gas- u. E-Gas-Druck 1 at, Zusammensetzung in Partialdrucken.

Bei einem Katalysator, der gegen alle drei Reaktionen ideal wirkte, sinkt der Kohlenoxydgehalt bei 400° auf praktisch Null herab; einen solchen Katalysator kennen wir allerdings noch nicht. Der Vorgang selbst wäre vom technischen Standpunkt betrachtet auch dann noch sehr weit vom Ideal entfernt, da außerdem die Kontraktion und die Änderung der Gasdichte zu berücksichtigen sind; hier soll lediglich ausgeführt werden, wie sich gewöhnliches Leuchtgas in einem bestimmten Temperaturbereich gegen verschiedene den Kohlenoxydgehalt herabsetzende Eisenkontakte verhält.

Durch Eisenkontakte wird das Kohlenoxyd nach Gleichung 1 zerstört, der Kohlenstoff nach Gleichung 2 wieder als Methan aufgenommen (*R. Schenck*, *Hoffmann*, *S. Kodama*, *Matsubara*); sie vermögen die Einstellung des Wassergleichgewichtes (Gleichung 3) wirksam zu beeinflussen, und schließlich beschleunigen sie auch die direkte Methanbildung aus Kohlenoxyd¹⁾ (*Franz Fischer*, *Sabatier*).

Aus Gleichung 5 ersieht man, daß eine Volumverminderung um 50% des Ausgangsvolumens eintritt, die Verbrennungswärme des gebildeten Methans jedoch ist nur 22% geringer als die Summe der Verbrennungs-

¹⁾ Siehe die Abhandlungen *Franz Fischer* mit *H. Tropsch*, *P. Diltthey* in Brennstoff-Chem. **6**, 265 [1925], und folgende Jahrgänge der gleichen Zeitschrift.