Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung

Von

Dr. Leo Gurwitsch

Professor an der Universität und der Techn. Hochschule
zu Baku

Zweite
vermehrte und verbesserte Auflage

Mit 13 Abbildungen im Text
und 4 Tafeln

Berlin
Verlag von Julius Springer
1924

Alle Rechte, insbesondere das der
Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

ISBN-13: 978-3-642-47185-8 e-ISBN-13: 978-3-642-47512-2
DOI: 10.1007/ 978-3-642-47512-2
Softcover reprint of the hardcover 2nd edition 1924

Vorwort zur ersten Auflage.

Die Aufgabe, die ich mir beim Verfassen dieses Buches gestellt habe, war, dem sich für die Erdölindustrie interessierenden Chemiker einen allgemeinen Überblick über die wissenschaftliche Seite des Gebietes zu geben. Dementsprechend sind alle praktisch-technischen Fragen (wie verschiedene Ausführungsweisen der chemischen Prozesse, konstruktive Aufgaben u. dgl.) ganz unberücksichtigt geblieben. Eine erschöpfende Vollständigkeit in der Zusammenstellung der Literatur lag um so weniger in meiner Absicht, als zur Zeit, wo ich meine Arbeit begonnen habe, das großartige Werk von Engler und Höfer angezeigt und zum Teil bereits erschienen war. Das Wesentliche aber habe ich mich überall bestrebt eingehend zu besprechen und womöglich kritisch, zum Teil auch durch eigene Erfahrungen, zu beleuchten.

St. Petersburg, im Dezember 1912.

Der Verfasser.

Vorwort zur zweiten Auflage.

In den elf Jahren, die seit dem Erscheinen der ersten Auflage dieses Buches verflossen sind, hat die Erdölliteratur eine sehr bedeutende Bereicherung erfahren. Während meines kürzlichen Aufenthaltes in Deutschland habe ich mich bemüht, diese neue Literatur möglichst eingehend kennen zu lernen, um sie in dieser neuen Auflage berücksichtigen zu können, zweifle aber nicht, daß mir, wegen der Kürze der mir zur Verfügung gestandenen Zeit, manche wertvolle Arbeit entgangen sein wird.

Es drängt mich, dem Verlage Julius Springer meinen innigsten Dank zu sagen dafür, daß er in dieser schweren Zeit den Mut gefunden hat, eine Neuauflage dieses Buches zu unternehmen.

Baku, im März 1924.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

I. Rohmaterial.

A. Chemie.

Seite

1. Allgemeines über die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Erdöle 1
2. Bestandteile der Erdöle 9
   a) Kohlenwasserstoffe 9
      Grenzkohlenwasserstoffe 11
      Naphthene 18
      Aromatische Kohlenwasserstoffe 32
      Ungesättigte Kohlenwasserstoffe 25
   b) Chemisches Verhalten der Erdölkohlenwasserstoffe 29
      Einwirkung von Haloiden 30
      „ „ Sauerstoff 32
      „ „ Ozon 48
      „ „ verschiedenen Oxydationsmitteln 50
      Dehydrogenisation 53
      Einwirkung von Salpetersäure 53
      „ „ Schwefelsäure 60
      „ „ Schwefel 60
      Reaktion von Gustavson 63
      Einwirkung von Aluminiumchlorid 63
      Friedel-Crafftsche Reaktion 65
      Formolitreaktion 66
      Polymerisation 68
      Lichtwirkung 73
   c) Sauerstoffverbindungen 76
      Erdölsäuren 77
      Asphalt- und Harzstoffe 92
      Verschiedene Sauerstoffverbindungen 98
   d) Schwefelverbindungen 100
   e) Stickstoffverbindungen 103
   f) Mineralische Bestandteile 105
   g) Wasser 106
3. Erdölgas 107

B. Physik.

1. Spezifisches Gewicht 110
2. Zähigkeit 114
3. Oberflächenspannung und Emulsionsbildung 123
4. Optische Eigenschaften 132
   Farbe und Fluoreszenz 132
   Lichtbrechung 133
   Optische Aktivität 134

Seite
5. Elektrische Eigenschaften 139
Dielektrische Konstante 139
Elektrische Durchschlagsfestigkeit 139
„ Leitfähigkeit 140
„ Erregbarkeit 141
6. Thermische Eigenschaften 142
Spezifische Wärme 142
Verdampfungswärme 144
Wärmeausdehnung 145
Wärmeleitungsfähigkeit 147
Verbrennungswärme 197
Verdampfen und Sieden 150
Flammpunkt und Explosivität 155
Erstarrung 161
7. Innere Beschaffenheit 161
8. Löslichkeit und Lösungsvermögen 170

C. Kurze Charakteristik der wichtigsten Erdöle.

1. Europa 175
2. Amerika 179
3. Asien 180

D. Anhang: Entstehung des Erdöls 181

II. Fabrikation.

A. Vorbehandlung 191

B. Destillation 195

1. Dampfdestillation 195
2. Vakuumdestillation 195
3. Kombinierte Destillation mit Wasserdampf und Vakuum 205
4. Destillation mit Benzindampf, inerten Gasen u. dgl. 208
5. Chemische Prozesse bei der Destilation und sog. „destruktive Destilation“ 211
6. Pyrogene Zersetzung 229
Benzin 245
Aromatische Kohlenwasserstoffe 246
7. Raffinierende Destillation 248
8. Wärmeökonomische Verhältnisse bei der Destillation 249
9. Fraktionierte Destillation 254

C. Raffination.

1. Schwefelsäurereinigung 270
Einwirkung auf Paraffine und Naphthene 270
„ „ aromatische Kohlenwasserstoffe 272
„ „ ungesättigte Kohlenwasserstoffe 274
„ „ Harz- und Asphaltstoffe 277
„ „ Sauerstoffverbindungen 283
„ „ Schwefelverbindungen 284
„ „ Stickstoffverbindungen 285
Einfluß der Menge der Säure 285
„ des fraktionierten Zusatzes der Säure 286

Seite

Einfluß der Stärke der Säure 287
„ „ Temperatur 298
„ „ Art der Mischung 292
„ „ Wirkungsdauer 293
„ „ Lichtwirkung 293
„ „ Verunreinigungen der Schwefelsäure 294
„ „ Zusammensetzung des Rohprodukts 295
Absetzen des Säureteers 296
2. Alkalische Reinigung 297
Emulsionsbildung 298
Hydrolyse 307
3. Resultate der Raffination 311
4. Verwertung der Raffinationsabfälle 317
Säureabfälle 318
Natronabfälle 326
5. Verschiedene chemische Raffinationsverfahren 328
6. Raffination durch auswählende Löslichkeit 329
7. Raffination durch Adsorption 337

III. Produkte.

1. Benzine 355
2. Leuchtöle 358
3. Schmieröle 365
4. Paraffin 385
5. Vaseline 393

I. Rohmaterial.

A. Chemie.

1. Allgemeines über die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Erdöle.

Die große Verschiedenartigkeit und die ungemein komplizierte Zusammensetzung der Erdöle machen die nähere Erforschung ihrer Bestandteile zu einer der schwierigsten Aufgaben der Chemie. Nicht nur, daß wir es hier mit Gemischen von verschiedensten chemischen Gruppen: allerlei Kohlenwasserstoffen, Säuren, Phenolen, Basen, Schwefelverbindungen usw. zu tun haben, sondern auch innerhalb jeder einzelnen Gruppe treten so viele isomere und homologe Verbindungen auf, daß ihre Trennung voneinander und Isolierung in chemisch reinem Zustande, dort, wo sie überhaupt möglich ist, die größte Mühe kostet, in den meisten Fällen aber sich bis heute als einfach undurchführbar erwies. Die Schwierigkeiten der Trennung — und somit der genaueren Untersuchung — der Erdölbestandteile werden natürlich um so größer, je weiter in den einzelnen Gruppen der Verbindungen wir fortschreiten, d. h. je höhere Fraktionen des Erdöls wir in Untersuchung nehmen. Denn einerseits wächst mit dem Molekulargewicht die Zahl der möglichen und auch der wirklich vorhandenen Isomere, andererseits versagt bei höheren Temperaturen, infolge unvermeidlicher Zersetzungen, die wichtigste Trennungsmethode — die fraktionierte Destillation. So kommt es, daß, trotz sehr zahlreicher Untersuchungen auf diesem Gebiete, wir nur über die Zusammensetzung der niedrig siedenden Fraktionen verschiedener Erdöle einigermaßen orientiert sind, die chemische Natur der höher siedenden uns dagegen in den meisten Fällen noch so gut wie ganz verschlossen bleibt.

Sowohl quantitativ, wie auch qualitativ (d. h. in bezug auf die praktischen Verwendungen) bilden die Kohlenwasserstoffe den bei weitem wichtigsten Bestandteil der Erdöle. Es ist auch — besonders in den niederen Fraktionen — meist nicht schwer, die Kohlenwasserstoffe von den anderen Bestandteilen der Erdöle zu trennen, da man die sauren Stoffe durch Alkalien, die basischen durch Säuren ausscheiden kann. Es hinterbleibt nach solcher Behandlung ein wesentlich aus Kohlenwasserstoffen bestehendes Öl, das als Beimengungen nur noch sog. Asphalt- und Harzstoffe und — im Falle von schwefelhaltigen Rohölen — Schwefelverbindungen enthält. Im allgemeinen ist der Gehalt an letzteren so gering, daß er bei der Untersuchung — soweit man sich eben nicht für diese Schwefelverbindungen speziell interessiert — vernachlässigt werden kann. Auch ist der Gehalt an den hochsiedenden

Asphalt- und Harzstoffen in den niederen Erdölfraktionen (inklusive Leuchtöle) sehr gering, so daß die Untersuchung dieser Fraktionen sich meist nur mit Kohlenwasserstoffen zu befassen hat.

Je nach der Provenienz des Erdöls in verschiedener Proportion finden wir darin alle vier Hauptklassen der Kohlenwasserstoffe: die gesättigten, ungesättigten, aromatischen und Naphthene durch zahlreiche Glieder vertreten. Der rationelle Weg zu ihrer Trennung ist einerseits in der Behandlung mit verschiedenen chemischen Reagenzien, andererseits in wiederholter, systematischer Anwendung der fraktionierten Destillation gegeben. Da bisher keine allgemeine Trennungsmethode ausgearbeitet worden ist, die für alle Rohöle und alle Destillate als die beste anerkannt werden könnte, sondern je nach den Umständen diese oder jene sich als die zweckmäßigere erweist, so wird es wohl am Platze sein, einige von verschiedenen Forschern ausgeübte Arbeitsweisen einzeln zu beschreiben.

Bei ihren bekannten Untersuchungen über das amerikanische (pennsylvanische) Erdöl gingen Pelouze und Cahours[1]) folgendermaßen vor. Nach mehrmaliger Fraktionierung der Rohprodukte wurden die einzelnen Fraktionen mit rauchender Schwefelsäure behandelt, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mittels Chlorkalzium entwässert, über metallischem Natrium destilliert und schließlich rektifiziert. Da das pennsylvanische Erdöl in seinen niedrigeren Fraktionen hauptsächlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, gelang es Cahours und Pelouze schon auf diese, verhältnismäßig einfache Arbeitsweise eine ganze Reihe von Körpern — angefangen mit Butan C_4H_{10} und bis Hexadekan $C_{16}H_{34}$ — zu isolieren. Die weitmeisten dieser Körper erwiesen sich allerdings später als nicht reine Verbindungen von normaler Struktur, für die sie ursprünglich gehalten wurden, sondern als Gemische von normalen mit Iso-Kohlenwasserstoffen.

Statt Schwefelsäure benutzte Schorlemmer[2]) zur Vorbehandlung der Fraktionen des pennsylvanischen Benzins konzentrierte Salpetersäure. Dank einer besseren Fraktionierung gelang es ihm, neben wirklich normalen Pentan, Hexan, Heptan und Oktan auch die entsprechenden Isoverbindungen zu isolieren.

Lemoine[3]) bediente sich zur Entfernung der ungesättigten Verbindungen aus den pennsylvanischen Destillaten des Broms; Le-Bel[4]), bei der Verarbeitung der Destillate des dicken Pechelbronner Erdöls, behandelte diese mit alkoholischer Salzsäure oder, was sich als noch wirksamer erwies, leitete die Kohlenwasserstoffdämpfe zusammen mit Salzsäuregas durch auf 180° erhitzte Röhren; die Äthylenkohlenwasserstoffe wurden dabei in entsprechende Chlorüre übergeführt, die, dank ihren viel höheren Siedepunkten, sich von den unangegriffenen gesättigten Kohlenwasserstoffen durch Destillation leicht trennen ließen.

Noch mehr Schwierigkeiten als das pennsylvanische bot für eine

---

[1]) Cpt. rend. 56, 505; 57, 62. [2]) Liebigs Ann. d. Chem. 161, 263.
[3]) Bull. de la soc. de chim. Paris 61, 161, 1884.
[4]) Cpt. rend. 73, 499; 81, 976; 75, 267.

genaue chemische Untersuchung das kaukasische Erdöl. Denn einerseits ist die Zusammensetzung dieses Erdöls komplizierter, als die des pennsylvanischen; andererseits hatte man es hier nicht mit den auch sonst schon bekannten Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe, sondern vorwiegend mit einer ganz neuen und eigenartigen Klasse der Naphthene zu tun. Die wichtigsten, grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiete — und deren Bedeutung ist um so größer, als Naphthene nicht nur im kaukasischen, sondern auch in den meisten anderen Erdölen enthalten sind — gehören Markownikow[1]) und seiner Schule. Der Gang der Untersuchungen war folgender. Das von einer Naphthafabrik bezogene Destillat wurde mit Natronlauge vorgewaschen und 3 bis 4mal aus einer geräumigen, mit Le Belschem Dephlegmator versehenen Kupferblase umdestilliert, wobei die einzelnen Fraktionen in Intervallen von je 10° gesammelt wurden. Diese Destillate wurden mit 10 bis 30% rauchender Schwefelsäure behandelt, mit Sodalauge und Wasser gewaschen, über Chlorkalzium getrocknet und wiederum fraktioniert, jetzt aber in engeren Intervallen von je 5°. Nach 5 bis 6 solchen Destillationen wurden die einzelnen 5°-Fraktionen wiederum mit rauchender Schwefelsäure gereinigt (3mal zu je 10%), gewaschen, getrocknet und nun der definitiven systematischen Rektifikation unterworfen, wobei die Fraktionen innerhalb je 2° und zum Schluß innerhalb je 1° aufgefangen wurden; das Produkt galt als rein, sobald nicht weniger als 90% davon bei konstanter Temperatur übergingen und der Siedebeginn nicht mehr als um $^1/_2$° nach unten, der Siedeschluß nicht mehr als $^1/_2$° nach oben von dieser Temperatur abwich. Ein solches Resultat wurde gewöhnlich erst nach 20 bis 30 Fraktionierungen erreicht.

In vielen Fällen bediente sich Markownikow, neben Schwefel-, auch der Salpetersäure, und der Gang der Arbeit war folgender: 1. vorläufige Fraktionierung innerhalb je 10°; 2. Reinigung mit 10% konzentrierter Schwefelsäure (wodurch hauptsächlich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Harze entfernt werden); 3. Behandlung mit einem Gemisch von 1 Volumen rauchender Salpetersäure und 2 Volumina Schwefelsäure; dabei soll die Menge des Säuregemisches nicht weniger als die Hälfte des Volumens des zu reinigenden Destillates betragen, denn nur dann werden die zu entfernenden aromatischen Kohlenwasserstoffe zu den wenig löslichen Dinitroverbindungen nitriert, während bei kleinerer Proportion des Nitrierungsgemisches hauptsächlich Mononitroderivate gebildet werden, die im Kohlenwasserstoffgemische gelöst bleiben. In manchen Fällen, wo auch diese Behandlung zur Ausscheidung von aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht genügt, empfiehlt Markownikow, das Destillat mit sehr starker Salpetersäure bei 0° zu oxydieren, wobei allerdings auch Naphthene, besonders die verzweigten, angegriffen werden. Besonders hartnäckig bleibt an Naphthenen und gesättigten Kohlenwasserstoffen das Benzol haften, das merkwürdigerweise hauptsächlich mit den um etwa 10° niedriger

[1]) Zusammenfassende Veröffentlichung s. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1883 und Liebigs Ann. d. Chem. 301, 157.

(also bei etwa 70°) siedenden Fraktionen übergeht; es läßt sich mittels Triphenylmethan, mit dem es eine schwerlösliche Doppelverbindung bildet, ausscheiden. 4. Nach Nitrierung wird mit schwacher Lauge gewaschen, von den Nitroverbindungen abdestilliert und schließlich: 5. fraktioniert, zuerst über metallischem Natrium, innerhalb je 5°, dann, bis zum konstanten Siedepunkt, innerhalb je 2°.

Bei der Benutzung von Schwefel- oder Salpetersäure oder beider zusammen lassen sich somit Grenzkohlenwasserstoffe und Naphthene von den aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen trennen. Der Übelstand der Methode ist der, daß dabei einerseits ungesättigte Kohlenwasserstoffe zerstört werden und für die Untersuchung verloren gehen (die aromatischen können in Form von Sulfo- und Nitroderivaten isoliert werden); andererseits auch manche Grenzkohlenwasserstoffe und Naphthene (besonders die mit tertiärem Kohlenstoff) gegen diese Reagenzien nicht widerstandsfähig sind und sich ebenfalls sulfonieren, oxydieren und zerstören lassen. Frei von diesen Übelständen ist dagegen der von Engler[1]) eingeschlagene Weg. Zur quantitativen Ausscheidung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen bedient sich Engler des bereits früher von Balbiano zur Ausscheidung von Olefinen aus Petroleum benutzten Merkuriazetats[2]). Beim Schütteln des Kohlenwasserstoffgemisches mit konzentrierter wäßriger Merkuriazetatlösung in der Kälte werden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Form von Quecksilberdoppelverbindungen zum größten Teil herausgelöst und können dann aus der Lösung nach Zusatz von Salzsäure abdestilliert werden. Aus diesem Rohgemisch der regenerierten ungesättigten Kohlenwasserstoffe — Olefinen und zyklischen (Terpenen- u. dgl.) — können die letzteren mittels Formaldehyd und Schwefelsäure in Form von sog. Formoliten (s. w.) ausgeschieden, die Olefine in üblicher Weise, z. B. in Form von Bromüren u. dgl., identifiziert werden. Der kleine Rest der ungesättigten Verbindungen, der bei der Behandlung mit Merkuriazetat in der Kälte nicht herausgelöst wird, läßt sich durch Kochen mit frischer Merkuriazetatlösung zerstören. Nach dieser Behandlung hinterbleibt somit ein Gemisch von Grenzkohlenwasserstoffen, Naphthenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Diese letzteren werden mittels Formaldehyd und Schwefelsäure in Form von Formoliten ausgeschieden, wonach nun ein Gemisch von Grenzkohlenwasserstoffen und Naphthenen zurückbleibt. Aus diesem Gemische lassen sich schließlich die einen Sechsring enthaltenden Naphthene (Hexamethylenverbindungen) auf die Weise ausscheiden, daß man die Dämpfe der Kohlenwasserstoffe nach Sabatier und Senderens bei etwa 300° über fein verteiltem Nickel, oder besser, nach Zelinsky, bei 200° über Palladiumschwarz leitet; die Hexamethylenverbindungen spalten dabei nahezu quantitativ die Hälfte des an den Ring gebundenen Wasserstoffs ab, d. h. gehen in entsprechende aromatische Kohlenwasserstoffe über, die wiederum in

[1]) Verhandlungen der Internat. Petrol.-Kom. Wien 1912.
[2]) Tausz: Petroleum 13, 649.

Form von Formoliten ausgeschieden werden können. Das nun zurückbleibende Gemisch von Grenzkohlenwasserstoffen und fünfgliedrigen Naphthenen (d. h. Pentamethylenderivaten, s. w. 2a) kann weiter nur mittels fraktionierter Destillation in einzelne Individua geschieden werden.

Diese von Engler ausgearbeitete (und von ihm und seinen Schülern am Benzin ausprobierte) Methode ist sehr rationell, soweit die Grenzkohlenwasserstoffe, Naphthene und ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Betracht kommen. Für die genauere Untersuchung verloren gehen dagegen dabei die aromatischen Kohlenwasserstoffe, da sie sich aus den Formolitverbindungen nicht regenerieren lassen. Dort, wo es sich um Ausscheidung in corpore und Untersuchung gerade dieser Kohlenwasserstoffe handelt, verspricht das Verfahren von Edeleanu einen guten Erfolg. Dieses Verfahren besteht in der Verwendung von verflüssigter schwefliger Säure als Lösungsmittel für aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, während die Grenzkohlenwasserstoffe und Naphthene darin sehr wenig löslich sind. Allerdings ist solche Trennung, wie alle auf partieller Lösung beruhenden Trennungen, nicht quantitativ, d. h. es bleibt einerseits ein Teil der aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit den Grenzkohlenwasserstoffen und Naphthenen zurück, andererseits werden kleine Mengen dieser letzteren von Schwefligsäure mit aufgenommen. Die kleinen Reste der aromatischen Kohlenwasserstoffe können aber meist bequem in Form von kristallinischen Doppelverbindungen mit Triphenylmethan oder Pikrinsäure ausgeschieden werden.

Wie man aus dem Vorhergehenden ersieht, bleiben nach der Behandlung der Erdöldestillate mit verschiedenen chemischen Reagenzien Gemische von Grenzkohlenwasserstoffen und Naphthenen zurück, die dann voneinander nur mittels fraktionierter Destillation geschieden werden können[1]). Diese bildet nun den mühsamsten und langwierigsten Teil der ganzen Arbeit bei der Darstellung von reinen Kohlenwasserstoffen. Es ist daher von besonderer Wichtigkeit, für die Fraktionierung gleich das richtige Schema herauszufinden, d. h. für die Trennung der einzelnen Fraktionen die richtigen Temperaturgrenzen zu wählen. Geht man von vornherein auf die Suche nach einer oder nach mehreren Verbindungen aus, deren Siedepunkte man bereits kennt, so ist die Feststellung des Destillationsschema nicht schwierig; man nimmt nämlich die Fraktionen so ab, daß ihre unteren und oberen Siedegrenzen gleich

[1]) Interessiert man sich nur für Grenzkohlenwasserstoffe und verzichtet auf Naphthene, so kann man die ersteren von den letzteren durch Behandlung mit überschüssiger rauchender Salpetersäure in der Kälte ziemlich vollständig befreien; so z. B. hat Heusler (Berichte 1897, 2747) aus einem zwischen 149 und 154° siedenden Gemisch von Grenzkohlenwasserstoffen und Naphthenen, durch Eintropfenlassen in das vierfache Volumen rauchender Salpetersäure, einen Körper mit 15,79% H und 84,38% C erhalten; das bei 150° siedende Nonan enthält 15,66% H und 84,34% C. Neuerdings ist diese Methode auch von Ubbelohde empfohlen worden. Höchst interessant ist die Entdeckung Tauszs und Peter (Petroleum 16, 400), wonach gewisse Bakterienarten Paraffinkohlenwasserstoffe angreifen und zerstören, dagegen auf Naphthene keine Wirkung ausüben.

weit von den Siedetemperaturen der betreffenden reinen Verbindungen liegen, und läßt nun diese Siedegrenzen bei nachfolgenden Destillationen immer näher aneinander rücken, bis die gewünschte konstante Siedetemperatur erreicht ist.

Anders ist es, wenn man zur Untersuchung herantritt, ohne solche bestimmte Anhaltspunkte zu haben, oder wenn man das Produkt, an dem man arbeitet, möglichst vollständig untersuchen will. Da kann man durch unzweckmäßige Auslese der Fraktionen viel Mühe unnützerweise verlieren und Körper, die nur in geringer Proportion vorliegen, leicht ganz übersehen. Um dies zu vermeiden, verfährt man in solchen Fällen so, daß man bei den ersten Destillationen die Fraktionen z. B. innerhalb je 10° oder je 5° sammelt und dabei sich gleich merkt, in welchen Intervallen größere Mengen überdestillieren; bei den folgenden Destillationen werden nun diese Intervalle in engere geteilt und wiederum nachgesehen, welchen Temperaturen die größten Destillatmengen entsprechen usw.

Sehr bequem zu solcher systematischen Arbeit ist das graphisehe Verfahren von S. Young[1]), welches ermöglicht, auch die in kleine-

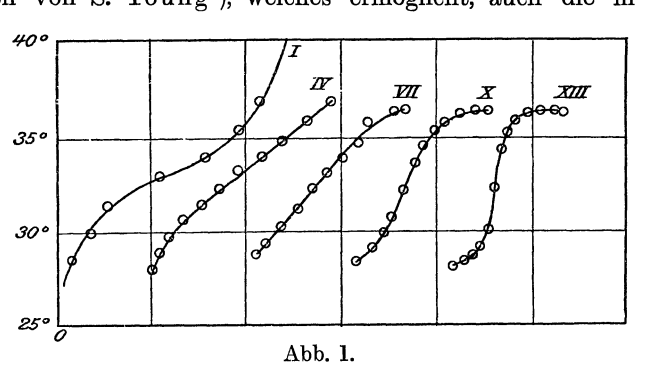


Abb. 1.

ren Mengen anwesenden Körper nicht unbemerkt zu lassen. Young zeichnet Destillationskurven, indem er auf der Ordinatenachse — die Temperaturgrenzen der nacheinander folgenden Fraktionen, auf der Abszissenachse — die Quotienten von den Fraktionsgewichten Δw durch die entsprechenden Temperaturintervalle Δt ablegt. Je weiter die Trennung der einzelnen Verbindungen fortschreitet, um so ausgesprochener nehmen einzelne Teilstücke dieser Kurve einen horizontalen Verlauf an; ganz horizontalen Teilstücken entsprechen eben reine Verbindungen (oder eventuell auch konstant siedende Gemische), denn hier geht eine gewisse Menge Destillat über, ohne daß dabei die Temperatur steigt. Ein gutes Beispiel zum Verfahren von Young gibt seine Untersuchung der zwischen etwa 27° und 41° siedenden Fraktion des amerikanischen Benzins. Auf dem Diagramm (Abb. 1) sind die Fraktionierungen NN. *I*, *IV*, *VII*, *X* und *XIII* aufgetragen. Die Kurve N. *I* macht den Eindruck, daß man hier hauptsächlich eine um etwa

[1]) Fractional Destillation S. 139.

33° herum siedende Substanz vor sich hat, die durch niedriger und höher siedende Körper verunreinigt ist. Wäre dem so, so müßte die Kurve bei den folgenden Fraktionierungen im Gebiet um 33° herum immer mehr horizontalen Verlauf nehmen. Nun zeigt die Kurve *IV* ein ganz anderes Bild: die Strecke um 33° ist sogar steiler, und die Linie zwischen 30° und 37° ist nahezu eine Gerade geworden. Das erste Anzeichen zur neuerlichen Annäherung gegen Horizontale kommt bei der siebenten Fraktionierung zum Vorschein, wo das obere Ende der Kurve sich gegen Abszissenachse neigt; diese Neigung wird sehr deutlich in der Kurve *X*, und in der Kurve *XIII* sehen wir einen ziemlich scharfen Übergang von der sehr steilen Strecke 30 bis 35° zu einer nahezu horizontalen Strecke bei 36,3°: dies ist die Siedetemperatur des normalen Pentans, das somit den schwerer flüchtigen Teil der betreffenden Benzinfraktion ausmacht. Die Kurve *XIII* zeigt auch in ihrem unteren Ende eine deutliche Neigung gegen Horizontale bei etwa 28°; durch weitere Fraktionierungen gelang es, auch hier einen scharfen Übergang von dem sehr steilen Mittelstück zu einer Horizontale zu erzielen, und auf diese Weise wurde als zweiter Bestandteil der Benzinfraktion das Isopentan mit dem Siedepunkt 27,95° isoliert.

Nützliche Fingerzeige bei der Fraktionierung mancher Erdöle gibt auch die Feststellung der spez. Gewichte der Fraktionen. Bei den ersten Destillationen steigen die spez. Gewichte ununterbrochen mit den Siedetemperaturen der Fraktionen; ist aber die Fraktionierung bereits einigermaßen vorgeschritten, so zeigen sich, wie es Mendelejew[1]) zum erstenmal beobachtet hat, in der Kurve: spez. Gewichte/Siedetemperaturen, mehr oder weniger ausgesprochene und in manchen Fällen sogar sehr scharfe Maxima und Minima. So fand Mendelejew folgende Werte für Siedetemperaturen und spez. Gewichte der mehrfach umdestillierten Fraktionen des Bakuschen Benzins:

Siedegrenzen	Spez. Gewicht	Siedegrenzen	Spez. Gewicht
56 bis 57°	0,675		
		61 bis 63°	0,672
79 „ 81°	0,7483		
		89 „ 91°	0,7337
99 „ 101°	0,7609		
		109 „ 111°	0,7539
119 „ 121°	0,7659		

Augenscheinlich hat man es hier mit zwei verschiedenen Reihen von Kohlenwasserstoffen zu tun, und zwar, wie es sich aus späteren Untersuchungen erwies, in der rechten Reihe mit gesättigten Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe, in der linken mit Naphthenen. In den Temperaturintervallen dieser Maxima und Minima oder jedenfalls nahe bei diesen Intervallen müssen die einzelnen Glieder der beiden Reihen gesucht werden.

Der Prozeß der Isolierung von reinen chemischen Individuen kann bedeutend beschleunigt werden, wenn man bei den letzten Fraktio-

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1883, 189.

nierungen neben geeigneten Dephlegmatoren noch von den zuerst von Warren[1]) vorgeschlagenen temperierten Kühlbädern Gebrauch macht. Bei dieser Arbeitsweise läßt man die Dämpfe nach ihrem Austritt aus dem Dephlegmator durch ein in ein Wasser- oder Ölbad gelegtes Schlangenrohr passieren; die Temperatur des eventuell mit einem Thermostaten versehenen Bades wird so reguliert, daß sie stets etwas unter der Temperatur des aus dem Dephlegmator austretenden Dampfes liegt; beim Erreichen der Temperaturen, die den Siedepunkten der vermuteten chemischen Individuen nahe liegen, läßt man die Temperatur des Bades konstant bei diesen Punkten stehen.

Das Erreichen eines konstanten Siedepunktes kann noch nicht als ein sicheres Gewähr für die vollständige Reinheit der ausgeschiedenen Substanz gelten. Denn erstens kann es ein Gemisch von zwei verschiedenen, aber bei derselben Temperatur siedenden chemischen Individuen sein; zweitens können auch Verbindungen, deren Siedepunkte an und für sich ziemlich weit voneinander liegen, in bestimmten Proportionen zusammengebracht, Gewichte von konstanter Siedetemperatur bilden. Bei der Untersuchung der Erdöle stößt man häufig auf solche Fälle. So z. B. wurde von Miß E. Fortey[2]) aus dem galizischen Benzin in ziemlich großer Menge eine bei konstanter Temperatur von 80,8° siedende Fraktion isoliert, die ihrem gesamten chemischen Verhalten nach als das reine Hexamethylen aufgefaßt werden mußte; als aber später diese Substanz der Wirkung einer Kältemischung ausgesetzt wurde, erwies es sich, daß sie nicht in ihrer ganzen Masse, sondern nur teilweise gefror, und auf diese Weise gelang es schließlich, das wirklich reine Hexamethylen mit dem Siedepunkt 80,85° zu gewinnen; der andere, in kleinerer Menge vorhandene Bestandteil konnte nicht sicher identifiziert werden, ist aber höchstwahrscheinlich ein Heptan. Ebenso scheint die konstant bei etwa 50° siedende Fraktion der amerikanischen, galizischen und russischen Benzine ein Gemisch von Pentamethylen und Trimethylethylmethan zu sein.

Ein Beispiel von konstant siedenden Gemischen aus zwei Verbindungen mit verschiedenen Siedepunkten findet man in Gemischen von Hexan mit Benzol; obwohl reines Hexan bei 68,95°, reines Benzol aber bei 80,2° siedet, kann dem Hexan bis 10% Benzol zugemischt werden, ohne daß sein Siedepunkt auch nur ein wenig steige[3]). Benzol wird auch von den niedriger siedenden isomeren Hexanen leicht mitgerissen, und so kommt es, daß, wenn man kaukasisches oder amerikanisches Benzin fraktioniert und die einzelnen Fraktionen z. B. mit Nitrierungsgemisch behandelt, man die Hauptmenge von Dinitrobenzol nicht aus der Fraktion um 80° herum, sondern aus der zwischen 60° und 70° siedenden gewinnt; ebenso findet sich die Hauptmenge von Dinitrotoluol in der Fraktion 90 bis 100°, obwohl reines Toluol an und für sich bei 110,6° siedet.

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 1865, 4, 51.
[2]) Transact. of the chem. soc. 1898, 73, 932; 1899, 75, 873.
[3]) Jackson und S. Young: Journ. of the chem. soc. 1898, 73, 922.

Gute Dienste für die Trennung der aus nahe siedenden Komponenten bestehenden Gemische verspricht das neuerdings von Golodetz[1]) ausgearbeitete Verfahren zu leisten, das darin besteht, daß man zu dem betreffenden Gemisch eine Flüssigkeit zusetzt, die mit einer der Komponenten ein bei einer niedrigeren Temperatur konstant siedendes Gemisch bildet. So z. B. siedet ein aus 60,45% Benzol und 39,55% Methylalkohol bestehendes Gemisch (unter 760 mm Druck) konstant bei 58,35°; ein Gemisch aus 60,5 g C_6H_6, 242 g C_7H_8 und 39,5 g CH_3OH ergab nun bei der ersten Destillation folgendes:

Grad	g
58,2	82
58,2 bis 59,8	11
59,8 „ 64	1
64 „ 105	3,5
105 „ 110,3	15
Rest	228,5;

es sind somit gleich beim ersten Destillationsgang 94,4% des Toluols in reinem Zustande gewonnen worden.

Als sicheres Kriterium bei der Beurteilung der chemischen Reinheit der ausgeschiedenen Verbindung wird man immerhin das konstante Sieden nicht betrachten dürfen; sondern nur nachdem man den betreffenden Körper einer partiellen chemischen Umwandlung (z. B. Nitrierung, Oxydation u. dgl.) unterworfen und nun den unangegriffenen Rest mit dem ursprünglichen Körper ganz identisch gefunden hat, wird man der chemischen Individualität des Körpers sicher sein können.

2. Bestandteile der Erdöle.

a) Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoffe bilden sowohl quantitativ, wie qualitativ den weitaus wichtigsten Bestandteil der Erdöle, und man kann sagen, daß das Wesen der bearbeitenden Erdölindustrie in der Aussonderung gewisser Gruppen dieser Kohlenwasserstoffe in möglichst reinem Zustande besteht. Eine nähere Kenntnis der Natur der Erdölkohlenwasserstoffe ist bisher nur an den verhältnismäßig niedrig siedenden Fraktionen erreicht worden, und auch da ist sie bei weitem nicht vollständig. Wohl nur von den niedrigst (etwa bis 100—120°) siedenden, sog. Benzinfraktionen kann behauptet werden, daß ihre chemische Natur wesentlich aufgeklärt ist, wenn auch hier nur ein Teil der Kohlenwasserstoffe einzeln in reinem Zustande ausgeschieden und identifiziert sind und für die übrigen nur ihre Zugehörigkeit zu bestimmten Reihen festgestellt ist. Aus den nachfolgenden, bis etwa 300° siedenden, sog. Kerosinfraktionen konnten bisher nur vereinzelte Kohlenwasserstoffe in wirklich reinem Zustande isoliert werden, sonst aber, für einen großen Teil der Gesamtfraktion ist sogar die Zugehörigkeit zu bestimmten Kohlenwasserstoffreihen zweifelhaft. Je weiter wir dann bei der Destillation der Erdöle vordringen, um so dürftiger werden unsere Kennt-

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1911, 1041.

nisse über die Zusammensetzung der Destillate, und bei den höchstsiedenden Schmierölfraktionen müssen wir uns vorläufig im besten Falle mit mehr oder weniger wahrscheinlichen Vermutungen bescheiden. Besser als die anderen sind noch die hochsiedenden Destillate der nordamerikanischen Erdöle durch Mabery und seine Mitarbeiter untersucht worden; aber auch hier ist es bisher eigentlich nur gelungen, diese Destillate in sehr eng siedende Fraktionen zu scheiden; die chemische Individualität dieser Fraktionen ist sehr zweifelhaft, und die von Mabery gefundenen Molekulargewichte und auf Grund dieser Gewichte und der Elementaranalysen aufgestellten Formeln können streng genommen nur die Bedeutung von Mittelwerten beanspruchen; von einer Kenntnis der Struktur dieser Kohlenwasserstoffe kann aber vorläufig erst recht keine Rede sein.

Als einzig sicheres und für alle bekannte Erdöle gültiges Resultat hat sich bisher nur herausgestellt, daß die bei der Destillation aufeinander folgenden Fraktionen immer kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer werden. So z. B. sind die bis etwa 280° (bei 760 mm Hg) siedenden Fraktionen des pennsylvanischen Erdöls zum weitgrößten Teil aus gesättigten Kohlenwasserstoffen der Methanreihe C_nH_{2n+2} zusammengesetzt; aus den folgenden Fraktionen (etwa von 240 bis 280° bei 50 mm Hg) ließen sich hauptsächlich Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} (von $C_{21}H_{42}$ bis $C_{26}H_{52}$) ausscheiden, und weiter (zwischen 290° und 312° bei 50 mm Hg) folgten die noch wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} ($C_{27}H_{52}$ und $C_{28}H_{54}$)[1]. Eine ähnliche Abnahme des Wasserstoff- und Zunahme des Kohlenstoffgehaltes finden wir auch in den aufeinander folgenden Fraktionen des Baku-Erdöls, wie die folgende Tabelle[2]) zeigt:

	% C	% H
Benzin (Fraktion von 75 bis 85°) . . .	84,86	15,14
Maschinenöl	86,2	13,8
Zylinderöl	87,3	12,7

Es muß allerdings betont werden, daß derartige fortschreitende Änderung der elementaren Zusammensetzung nur beim Vergleich ziemlich grober und nicht allzunahe aneinander liegender Fraktionen zum Vorschein kommt; bei genauerer Fraktionierung kann auch umgekehrt vorkommen, daß eine eng siedende Fraktion einen höheren Kohlenstoff- und niedrigeren Wasserstoffgehalt aufweist als die ihr folgende; einen solchen Fall haben wir z. B. im Bakuschen Benzin, dessen Fraktion 48 bis 50° wesentlich aus Pentamethylen mit 85,7% C und 14,3% H, die höhere Fraktion 60 bis 62° dagegen aus Diisopropyl mit 83,7% C und 16,3% H besteht.

Ein anderes ganz allgemeines Resultat, das sich aus der näheren Untersuchung verschiedenster Erdöle ergeben hat, ist, daß in jedem Erdöl nicht nur irgendeine, sondern stets sehr viele Kohlenwasserstoffreihen vertreten sind; so z. B. war früher die allgemeine Meinung,

---

[1]) Mabery: Americ. journ. of chem. 1905, 231.

[2]) Die Prozentzahlen sind aus den Angaben der Autoren auf 100% (C + H) berechnet.

daß das pennsylvanische Erdöl ganz vorwiegend und in seinen niederen Fraktionen so gut wie ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen der Methanreihe bestehe; genauere Untersuchungen zeigten aber, daß im pennsylvanischen Erdöl auch Naphthene, aromatische und andere Kohlenwasserstoffe enthalten sind, allerdings meist in viel kleineren Mengen, als die gesättigten. Andererseits enthält das Balachanysche Erdöl, das als das Prototyp der naphthenischen Erdöle gilt, in seinen niederen Fraktionen bedeutende Mengen gesättigter und mehrere Prozente aromatischer Kohlenwasserstoffe, die höheren Fraktionen aber bestehen überhaupt nur zum geringsten Teil aus eigentlichen Naphthenen.

Bevor ich nun zur Besprechung der einzelnen Gruppen der Erdölkohlenwasserstoffe übergehe, will ich noch auf die interessante Tatsache hinweisen, daß in den hochsiedenden Fraktionen der Erdöle Kohlenwasserstoffe von so enormer Molekulargröße enthalten sind, wie sie anderswo noch nicht nachgewiesen werden konnten; das mittlere Molekulargewicht eines amerikanischen Zylinderöls wurde nämlich von Normann[1]) nach der Gefrierpunktmethode für schwache Konzentration der Benzollösung gleich 645 gefunden; zieht man in Betracht, daß alle technischen Mineralöle aus ziemlich vielen Fraktionen zusammengestellt werden, so daß die äußeren Glieder des Gemisches ziemlich weit vom Mittel abstehen, so muß man annehmen, daß in dem von Normann untersuchten Öle Kohlenwasserstoffe mit Molekulargewicht bis etwa 700, d. h. mit einer Anzahl von etwa 50 Kohlenstoffatomen enthalten sind.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (Methan- oder Paraffinreihe). Besonders reich an diesen Kohlenwasserstoffen sind die Erdöle von Pennsylvanien, Tegernsee, Galizien u. a. Wie schon oben betont, konzentrieren sich die gesättigten Kohlenwasserstoffe hauptsächlich in den niederen Fraktionen der Erdöle. Aus ganz frischen, nicht verwitterten Erdölen konnten die ersten, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Glieder der Reihe ausgeschieden werden. Von Butan angefangen sind bekanntlich verschiedene Isomerien möglich, und zwar um so zahlreichere, je größere Zahl der Kohlenstoffatome das Molekül einschließt; für Butan, Pentan und Hexan sind denn auch alle theoretisch möglichen Isomere in verschiedenen Erdölen aufgefunden worden; weiter in der Reihe aber werden unsere Kenntnisse immer mangelhafter; von 9 theoretisch möglichen Heptanen hat man bisher aus Erdölen nur 4, von 18 möglichen Oktanen nur 2, ebenso nur 2 Nonane und 2 Dekane isoliert, wobei es noch sehr zweifelhaft ist, ob man hier wirklich reine Individua und nicht Gemische von isomeren und sogar homologen Verbindungen in Händen hatte. Die noch höheren Glieder — von $C_{11}H_{24}$ bis $C_{35}H_{72}$ — sind von Mabery[2]) aus dem pennsylvanischen Erdöl in nur je einer Modifikation ausgeschieden und als Kohlenwasserstoffe normaler Struktur

[1]) Chemiker-Zeit. 1907, 117.
[2]) Proc. of the Americ. philos. soc. 1903, 36; Americ. journ. of chem. 1905, 251.

aufgefaßt worden. Es ist aber kaum daran zu zweifeln, daß die Maberyschen Produkte keine chemisch reine Individua waren; sie zeigen nämlich fast durchweg niedrigere Siede- und Schmelzpunkte und höhere spezifische Gewichte, als die von Krafft auf synthetischem Wege sukzessive aufgebauten, sicherlich rein normale Kohlenwasserstoffe, was auf eine Beimischung von verzweigten sog. Isoparaffinen hinweist.

Von etwa Pentadekan $C_{15}H_{32}$ (Schmelzpunkt 10°) angefangen sind die normalen Kohlenwasserstoffe der Methanreihe bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper. Gemische dieser festen Kohlenwasserstoffe bilden das, was gemeiniglich mit dem Namen Paraffin schlechthin bezeichnet wird. Wenn somit, vom rein chemischen Standpunkte aus, das Paraffin in eine Klasse mit den flüssigen gesättigten Kohlenwasserstoffen der niederen Erdölfraktionen gehört, so nimmt es innerhalb dieser Klasse doch, dank seiner festen Konsistenz, sowie seinen von den übrigen Kohlenwasserstoffen ganz abweichenden Gewinnungsmethoden und Anwendungsweisen, eine besondere Stellung ein und erfordert eine Besprechung für sich.

Der Umstand, daß wir es in Paraffin nicht mit einem chemischen Individuum, sondern mit Gemischen vieler Kohlenwasserstoffe zu tun haben, hat natürlich zur Folge, daß Paraffine aus verschiedenen Erdölen in ihren Eigenschaften (spez. Gewicht, Schmelzpunkt, Härte usw.) ziemlich weit differieren, ja, daß selbst aus ein und demselben Erdöl, je nach der Gewinnungsmethode, verschiedene Produkte erhalten werden. Diese Sachlage muß man stets auch bei der Beurteilung der Angaben über den Paraffingehalt verschiedener Erdöle im Auge behalten. Die Methoden und Arbeitsweisen, die zur Ausscheidung von niedrig schmelzenden, weicheren Paraffinen hinreichen, bewirken à fortiori auch das Ausscheiden der höher schmelzenden, harten, denn diese sind in verschiedenen Lösungsmitteln weniger löslich, lassen sich leichter ausfrieren usw.; dort dagegen, wo man höher schmelzende, harte Paraffine ausgeschieden hat, kann man noch nicht sicher sein, daß die weicheren, niedrig schmelzenden nicht in Lösung geblieben sind. Da aber leider die meisten in der Literatur zerstreuten Daten über den Paraffingehalt verschiedener Erdöle weder genaue Angaben der Bestimmungsweise, noch solche über die Eigenschaften der ausgeschiedenen Paraffins enthalten, so sind sie untereinander immer nur mit größter Vorsicht zu vergleichen[1]).

Paraffin ist in nahezu allen bekannten Erdölen enthalten, aber in sehr verschiedener Proportion. Nach Mabery[2]) soll ein Zusammen-

---

[1]) So z. B. wird der Paraffingehalt in Erdölen aus den Sunda-Inseln von älteren Autoren bis auf 40% angegeben; augenscheinlich hatten diese nicht nur feste Paraffine, sondern weiche Gemisc e dieser mit öligen Bestandteilen in ihren Händen gehabt; im Laboratorium von Engler war dagegen der Höchstgehalt an Paraffin in javanischen Erdölen zu 7,4% gefunden. Ebenso stark übertrieben waren die ersten Angaben über Paraffingehalt in „neuen" Erdölen von Grosny: nach Charitschkoff bis 27%, in Wirklichkeit 4—7%.

[2]) Proc. of the Americ. philos. soc. 36, 135, 1897.

hang bestehen zwischen dem Gehalt an Paraffin einerseits und Gehalt an niedrigsiedenden Grenzkohlenwasserstoffen andererseits, und zwar sollen die an letzteren reichen Öle auch viel Paraffin enthalten, während diejenigen Erdöle, in deren niederen Fraktionen Naphthene vorherrschen, paraffinarm sind. Engler führt zur Stütze dieser Behauptung Maberys die Überlegung an, daß in naphthenreichen Erdölen kein großer Paraffingehalt aus dem Grunde zu erwarten sei, weil Naphthene im Laufe der Erdölgenesis sich auf Kosten von Paraffin bilden. Von den russischen Erdölen folgen der Maberyschen Regel einige kaukasische und mittelasiatische: die naphthenreichen Erdöle von Baku enthalten im allgemeinen unter 1% Paraffin, während in den an niedrigsiedenden Grenzkohlenwasserstoffen reichen Ölen von Tscheleken und Tschimion der Paraffingehalt 4 bis 5% beträgt. Ebenso sind die zwischen 150 bis 300° siedenden Fraktionen der rumänischen paraffinreichen Erdöle viel leichter (sp. Gew. 0,8091 bis 0,8151), d. h. reicher an Grenzkohlenwasserstoffen, als die entsprechenden Fraktionen der paraffinarmen Öle (spez. Gew. 0,8207 bis 0,8436)[1]. Der Regel Maberys kommt aber keine Allgemeingültigkeit zu: so z. B. haben die Benzinfraktionen des paraffinhaltigen Erdöls von Ssurachany, nach Herrs Untersuchungen, höhere spezifische Gewichte, als entsprechende Fraktionen des paraffinarmen Erdöls von Balachany; das Benzin aus paraffinarmen „alten" Erdölen von Grosny ist sehr reich an Grenzkohlenwasserstoffen und arm an Naphthenen usw. Von europäischen Erdölen sind paraffinreich: gewisse rumänische, galizische (bis 12%) und die „neuen" Öle von Grosny; von außereuropäischen — die pennsylvanischen, die aus den Sundainseln u. a. m.

Sehr interessant, aber noch ungenügend erforscht ist die Frage über die Abhängigkeit des Paraffingehalts von der Tiefe der Erdöllagerung. In vielen Fällen nimmt dieser Gehalt mit der Tiefe zu, so z. B. in Ssurachany (Baku), in Boryslaw[2]) und Bitkow[3]) (Galizien) usw. Es sind aber auch umgekehrte Verhältnisse bekannt; so war in einem Erdöl von Oklahoma, aus der Tiefe von 180 m 4,79% Paraffin gefunden, in einem anderen, aus demselben Felde, aber aus der Tiefe von 360 m nur 3,92%[4]). Da feste Paraffinkohlenwasserstoffe aus ihren Lösungen im Erdöl ziemlich leicht adsorbiert werden, so ist anzunehmen, daß die Abhängigkeit erster Art die allgemeinere ist.

Das Handelsparaffin, wie es durch Destillation der paraffinhaltigen Rohöle und nachfolgendes Auspressen und Raffination gewonnen wird, ist ein ziemlich harter, kristallinischer Körper; versucht man aber das Paraffin aus dem Erdöle direkt, ohne Destillation auszuscheiden (z. B. nach der Methode von Zaloziecki, durch Auflösen des Erdöls in Amylalkohol und Fällen mit Äthylalkohol), so erhält man es in Form einer weichen, salbenartigen und ganz amorph aussehenden, niedrig schmelzenden Masse. Scheinbar amorph ist auch das Ozokerit, das, ebenso wie Paraffin, aus höheren Homologen der Methanreihe besteht

[1]) Scheller: Petroleum 8, 731. [2]) Wielczinski: Chemiker-Zeit. 1906, 106.
[3]) Siegfried: Petroleum 7, 1320. [4]) Day: Petroleum 5, 574.

und genetisch in nahe Beziehung zu den Erdölen gestellt werden muß. Wie läßt sich nun dieser Unterschied erklären und in welcher Beziehung steht das eigentliche, also das Destillationsparaffin, zum Ozokerit und zu den weichen „amorphen" Bestandteilen der Erdöle? Vollständige Lösung dieser Frage bleibt leider noch aus; wichtige Beiträge dazu haben aber bereits vor mehr als 30 Jahren die Untersuchungen Zalozieckis[1]) ergeben.

Vor allem gelang es Zaloziecki, nachzuweisen, daß in dem „amorphen" Ozokerit kristallinische Paraffine bereits enthalten sind; durch 10maliges Umkristallisieren eines Zeresins[2]) vom Schmelzpunkt 65° aus warmem Amylalkohol wurde ein bei 69° schmelzendes, kristallinisches Paraffin isoliert; die alkoholischen Auszüge ergaben dagegen nach Abdampfen des Alkohols eine salbenartige Masse, die in verschieden hoch schmelzende, amorphe Fraktionen zerlegt werden konnte. Ebenso wurde auch aus den salbenartigen Erdölrückständen von Klentschany ohne Destillation, nur durch 5malige Behandlung in Amylalkohol (wobei jedesmal der feste Rückstand auf poröser Platte vom anhaftenden Öl befreit wurde) ein kristallinisches Paraffin vom Schmelzpunkt 59° erhalten. Damit ist bewiesen, daß sowohl Ozokerit, wie auch Rohöle kristallinische Paraffine bereits vorgebildet enthalten, daß aber daneben auch solche feste Bestandteile vorkommen, die nicht nur selbst kolloidal sind, sondern auch auf die ersteren kristallisationshindernd wirken, so daß Gemische beider Arten stets als amorph erscheinen. Da man durch Destillation des Ozokerits und der paraffinhaltigen Erdöle kristallisierte Paraffinmassen direkt, also ohne systematische Scheidung mit Lösungsmitteln, erhält, so nimmt Zaloziecki an, daß die kolloidalen, kristallisationshindernden Stoffe dabei entweder eine Zerstörung oder eine Umwandlung in kristallinischen Zustand erleiden. Nach Zaloziecki gehören die kristallinischen Paraffine der Erdöle und des Ozokerits zur Reihe der normalen Kohlenwasserstoffe, haben also die allgemeine Struktur $CH_3.(CH_2)_nCH_3$; die kolloidalen dagegen sollen Isoparaffine sein, z. B. nach der Formel

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.(CH_2)_n.CH\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix};$$

bei der Destillation könnten diese Isoparaffine sich in folgender Weise spalten:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.(CH_2)_n.CH\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = 2\,C_2H_4 + CH_3.(CH_2)_n.CH_3;$$

es würden somit normale Paraffine mit kleinerer Kohlenstoffatomenzahl entstehen; da aber die Isokohlenwasserstoffe allgemein bedeutend niedriger als die normalen schmelzen, so könnte dabei der Schmelzpunkt dennoch steigen. Als Resultat der Destillation hätten wir somit eine Umwandlung des amorphen, niedrig schmelzenden „Protoparaffins" des Rohöls in hartes, kristallinisches „Pyroparaffin", das nach entsprechender chemischer Reinigung das bekannte Handelsparaffin ergibt.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, 261 und 318.

[2]) Zeresin ist das gereinigte, von Asphaltstoffen u. dgl. befreite Ozokerit.

Es muß aber bemerkt sein, daß Zaloziecki seine Annahme über die Rolle der Isoparaffine durch keine experimentellen Angaben stützt; und es ist ganz gut möglich, daß Stoffe, die die Kristallisation des Paraffins in Erdölen hindern, zu ganz anderen Klassen der organischen Verbindungen gehören; z. T. wenigstens sind es ganz gewiß sogenannte Harze und Asphalte, von denen weiter ausführlich die Rede sein wird; denn nach Entfernung dieser Stoffe aus einem paraffinhaltigen Erdöl mittels Schwefelsäure oder Floridaerde sieht man im Öl unter Mikroskop viel zahlreichere und z. T. größere Paraffinkristalle, als ursprünglich.

Neben dieser Umwandlung konnte Zaloziecki bei der Destillation der von ihm untersuchten galizischen Erdöle auch eine Neubildung des Paraffins nachweisen. Als er nämlich aus dem dunklen Rohöl von Lipinki alles Protoparaffin durch Alkohol gefällt und die leichten Fraktionen abdestilliert hatte, erhielt er ein dickes Öl, das mit Alkohol keinen Niederschlag mehr abschied; bei der trockenen Destillation dieses entparaffinierten Öles wurde aber dennoch ein Destillat erhalten, aus welchem ziemlich viel Paraffin kristallisierte; dasselbe Resultat ergab ein dunkles Erdöl von Kryg, während das gelbe, asphaltfreie Rohöl von Klentschany nach vorherigem Entparaffinieren bei der nun folgenden Destillation kein Paraffin mehr bildete; auch das dunkle Rohöl von Lipinki, wenn es zuerst mittels Schwefelsäure und Kohle entfärbt und dann schon entparaffiniert und destilliert wurde, ergab im Destillate kein Paraffin mehr. Wenn schon diese Versuche den Gedanken nahe legen, daß ein Teil des Destillationsparaffins sich erst im Laufe der Destillation aus anderen Stoffen neubildet, so muß dem folgenden Versuche Zalozieckis eine noch größere Beweiskraft zugesprochen werden. Aus einem dunklen Rohöle wurden mit Äthyl-Amylalkoholgemisch Protoparaffin und Asphaltpech gefällt und der Fällung durch 10faches Auskochen mit Alkoholgemisch und etwas Benzin das gesamte Paraffin entzogen; daß die Extraktion des Paraffins vollständig war, konnte dadurch bewiesen werden, daß der Rückstand beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure ganz verkohlte und verschiedenen Extraktionsmitteln kein Paraffin mehr abgab; bei der Destillation dieses paraffinfreien Asphaltpechs wurde aber ziemlich viel Paraffin gewonnen. Auch der Säuregoudron, der bei der Behandlung eines dunklen paraffinhaltigen Erdöls mit konzentrierter Schwefelsäure entstanden war, ergab nach Auswaschen der Säure bei der Destillation eine Menge Paraffin. Die von Zaloziecki auf Grund dieser Versuche angenommene Möglichkeit der teilweisen Neubildung von Paraffin bei der Destillation der Erdöle durch Zersetzung asphaltartiger Sauerstoffverbindungen findet Analogien auch in anderen Bildungsweisen von Paraffin; bei der Fabrikation des Paraffins aus Braunkohle wird fast das gesamte Paraffin erst bei der Destillation durch Zersetzung von sauerstoffhaltigen, verseifbaren, wachsartigen Verbindungen neu gebildet; eine Neubildung von Paraffin findet auch bei der Destillation der Stearin- und anderer Fettpeche statt usw.

Dies sind die wichtigsten Ergebnisse der eingehenden und grundlegenden Untersuchungen Zalozieckis; unaufgeklärt bleibt noch die Natur der kristallisationshindernden Bestandteile der Erdöle, sowie auch der sauerstoffhaltigen paraffinbildenden Körper. Zalozieckis Annahme, daß diese letzteren asphaltartige Verbindungen seien, kann nicht als genügend begründet gelten, da man z. B. aus einem (gut ausgewaschenen) Säuregoudron, das aus einem paraffinarmen Masut erhalten worden, bei der Destillation kein Paraffin sich bilden sieht; wenn somit Zaloziecki eine solche Bildung dennoch konstatierte (und ganz ähnliche Resultate auch bei der Destillation des Säuregoudrons aus paraffinhaltigen Rohölen von Tscheleken und Tschimion von Herrn Dolgow im Nobelschen Laboratorium in Baku erhalten wurden), so kann es nur auf die Weise erklärt werden, daß die schwefelsäurelöslichen paraffinbildenden (sauerstoffhaltigen?) Körper, von denen Zaloziecki spricht, von den gemeiniglich als Asphaltstoffe bezeichneten Verbindungen verschieden sind. Die Aufklärung dieser ganzen Angelegenheit ist gewiß der Mühe einer weiteren Untersuchung wert.

Die Vorexistenz des kristallinischen Paraffins kann übrigens an manchen Erdölen auch ohne Behandlung mit irgendeinem Lösungsmittel nachgewiesen werden. Die Bilder der Tafel I zeigen die von mir gemachten mikrophotographischen Aufnahmen (im polarisierten Lichte, mit gekreuzten Nicolprismen) eines Ölgoudrons (aus Balachany-Erdöl) und eines bei gewöhnlicher Temperatur abgedunsteten Erdöls von Tscheleken. Da auch verschiedene, allgemein für amorph gehaltene Naturvaseline sich bei der mikroskopischen Betrachtung als kristallinisch erweisen[1]), und zwar um so feiner kristallinisch, je weiter das Rohöl bei ihrer Herstellung konzentriert worden war (vgl. weiter im Kapitel über Destillation), so glaube ich, daß die Totalität der festen Paraffinkohlenwasserstoffe der Rohöle darin als kristallinische Körper enthalten sind, daß aber der Grad der Kristallausbildung durch die Viskosität der anderen Bestandteile der Erdöle bedingt wird; dasselbe gilt wahrscheinlich auch für die Paraffinkohlenwasserstoffe des Ozokerits. Damit würde der übliche Begriff „Protoparaffine" seinen Gehalt verlieren oder sich höchstens noch auf Gemische von Paraffinen mit kristallisationshindernden viskosen Stoffen beziehen können.

Was die einzelnen festen Paraffinkohlenwasserstoffe des Erdöls betrifft, so hat Mabery[2]) aus einem käuflichen amerikanischen Erdölparaffin die Glieder von $C_{23}H_{48}$ (Schmelzpunkt 48°) bis $C_{29}H_{60}$ (Schmelzpunkt 62 bis 63°) und aus dem Rod-wax (einer wachsartigen Masse, die sich an dem Gestänge mancher Bohrlöcher absetzt) bis $C_{35}H_{72}$ (Schmelzpunkt 76°) ausgeschieden. Noch höhere Glieder, mit Schmelzpunkt bis 85—93° und 48 bis 50 Atomen Kohlenstoff im Molekül, hat Krafft[3]), allerdings nicht in reinem Zustande, aus sächsischem Braunkohlenhartparaffin isoliert. Ein hochschmelzender Paraffinkohlenwasserstoff $C_{38}H_{78}$ (Schmelzpunkt 79,4°) findet sich in Galizien (in

[1]) Vgl. auch Riedels Berichte 1911. [2]) Proc. of the Americ. acad. 1902, 37, 565. [3]) Berichte 1907, 4779.

Bonarka bei Krakau) als Mineral Hatchettin, ist perlweiß und in einer Fläche vollkommen spaltbar, d. h. kristallinisch[1]). Aus dem Ozokerit von Tscheleken ist es Koss[2]) gelungen, durch wiederholte Kristallisation, ohne Destillation, einen Kohlenwasserstoff sogar vom Schmelzpunkt 93° auszuscheiden.

Eine der interessantesten Fragen, die mit dem Paraffin zusammenhängen und auf ihre Endlösung harren, ist die Frage über den Gehalt an Kohlenwasserstoffen mit verzweigten Seitenketten, sog. Isoparaffinen. Wie wir oben gesehen haben, hat sich Zaloziecki seinerseits positiv in diesem Sinne geäußert. In letzter Zeit hat Markusson[3]) eine interessante Arbeit über das Vorfinden der Isoparaffine in den Zeresinen (folglich auch in Erdölen) publiziert. Er führte eine parallele Untersuchung von Destillatparaffin aus Erdöl und gut gereinigtem galizischen Zeresin von fast gleichen Schmelzpunkten und erhielt folgendes:

	Paraffin	Zeresin
Schmelzpunkt in der Kapillare .	56,5°—60,5°	57,5°—60,1°
Erstarrungspunkt nach Schukow	59,2°	59,0°
Spez. Gewicht bei 15°	0,885	0,971
„ „ „ 60°	0,781	0,798
Viskosität E 70°	1,51	1,85
Retraktometerzahl bei 90° . . .	1,5°	10,9°
Mittleres Molekulargewicht . . .	330	420
Verhalten gegen SO_4H_2 rauch. . .	das Paraffin bräunt sich nur;	starkes Schäumen, Koksbildung;
„ „ $ClSO_3H$ . . .	keine Reaktion	reichliche Entwickelung von HCl

Durch Lösung in Schwefelkohlenstoff und Fällung mit Alkoholäthergemisch ist aus dem Paraffin 5,5% kristallinischen, aus Zeresin 31% amorphen Rückstandes ausgeschieden worden. Aus alledem schließt Markusson, daß Zeresin, zum Unterschied vom gewöhnlichen destillierten Paraffin, nicht aus normalen, sondern hauptsächlich aus Isoparaffinkohlenwasserstoffen besteht. Für die Gegenwart von Seitenketten spricht hier, außer dem hohen spezifischen Gewicht, der refraktometrischen Zahl, dem Verhalten zur rauchenden Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure, auch noch die leichte Oxydierbarkeit des Zeresins durch Chameleon und seine Fähigkeit sich nitrieren zu lassen.

Ganz andere Resultate jedoch erhielten lange zuvor Beilstein und Wiegand[4]) bei der Untersuchung des Tscheleken-Ozekerits; als sein Hauptbestandteil wurde ein Kohlenwasserstoff, „Leken" genannt, ausgeschieden, mit Schmelzpunkt 79°. Dieser Körper ließ sich bei andauernder Erhitzung mit Salpetersäure nur ganz schwach oxydieren und unterlag weder der Einwirkung von Permanganat, noch von Chromsäure, sogar bei 100°. Dieses spricht doch für die normale Struktur des Lekens[5]). Gegen die Isostruktur der Ozokerit-, d. h. auch

[1]) Chemiker-Zeit. Rep. 1909, 146. [2]) Bakuer Trudi 1915, 2.
[3]) Chemiker-Zeit. 1914, 73 und 1915, 613. [4]) Berichte 1883, 547.
[5]) Ganz ähnliche Resultate, wie Beilstein und Wiegand, habe auch ich mit einem hochschmelzenden (82°) Paraffin aus Ssurachanyschem Rod-wax erhalten.

der Erdölparaffine, scheint mir auch der Umstand zu sprechen, daß auch andere, in der Natur vorkommende hochmolekulare gesättigte Verbindungen (wie Alkohole und verschiedene Säuren) zu der Normalreihe gehören. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das von Markusson untersuchte Zeresin nicht ausschließlich aus Paraffinkohlenwasserstoffen bestand, sondern noch irgend welche andere Verbindungen enthielt[1]); jedenfalls kann diese Frage noch nicht als gelöst betrachtet werden. Schließlich ist es noch gar nicht untersucht worden, ob Paraffine, neben gesättigten, auch noch feste Kohlenwasserstoffe anderer Reihen enthalten, z. B. $(CH_2)x$ (siehe weiter, im Kapitel über Naphthene).

Naphthene[2]). Die Naphthene oder Kohlenwasserstoffe der Polymethylenreihen C_nH_{2n} bilden, neben den Paraffinkohlenwasserstoffen, den wichtigsten Bestandteil verschiedener Erdöle, wenigstens soweit Kohlenwasserstoffe von bekannter Konstitution in Frage kommen. Besonders reich an Naphthenen sind die Erdöle der verschiedenen um Baku gelegenen Felder[3]) (Bibi-Eybat, Balachany, Ssurachany usw.), auch viele galizische, japanische usw.; aber auch solche typisch paraffinische Erdöle, wie das pennsylvanische, enthalten verschiedene Vertreter der Naphthengruppe. Die Naphthene sind, ebenso wie die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, vorwiegend in den niederen Fraktionen der Erdöle konzentriert und treten in den höheren immer mehr zurück, ohne allerdings auch hier ganz zu verschwinden; durch energische Behandlung eines Bakuschen Maschinenöls mit Schwefelsäure und Formaldehyd, sowie mit rauchender Schwefelsäure (wobei also höchstwahrscheinlich ein Teil der Naphthene mit angegriffen wurde) erhielt Herr[4]) 13,3% eines Öles, das beim Schütteln mit rauchender Schwefelsäure am Volumen nicht mehr abnahm und nach Umdestillieren über metallischem Natrium die Zusammensetzung 85,05% C und 14,81% H aufwies, also ein Gemisch von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Naphthenen vorstellte. Hochmolekulare Naphthene sind auch von Mabery[1]) in höheren Fraktionen des pennsylvanischen Erdöls nachgewiesen worden, z. B. ein Naphthen $C_{26}H_{52}$ in der Fraktion, die unter 50 mm Hg-Druck bei 280° destillierte.

---

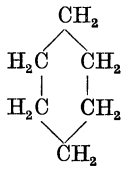
[1]) Dasselbe läßt sich auch über den interessanten Befund von F. Fischer u. Schneider (Ges. Abh. Kohle 5, 117) sagen, wonach das Ozokerit sich viel leichter als das Braunkohlenparaffin durch Ozon oxydieren läßt. Es ist in diesem Zusammenhange auch der merkwürdige Befund Gränacher und Schaufelbergers zu erwähnen, wonach bei der Oxydation von Paraffin Schmelzp. 50—52° mit Stickstoffdioxyd hauptsächlich eine mit der normalen Behensäure isomere, also verzweigte Säure $C_{22}H_{44}O_2$ entstehen soll, was doch auf einen hohen Gehalt von Isoderivaten auch im Destillatparaffin hinweisen würde! Ebenso glaubt auch Kelber (Berichte 1920, 66) die Bildung von Fettsäuren von C_{16} bis C_{22} mit verzweigten Ketten bei der Luftoxydation von Paraffin nachgewiesen zu haben.

[2]) Vgl. besonders Markownikow, Liebigs Ann. d. Chem. 301, 154, 302, 1, 307, 342; Aschan, Chemie der alicyklischen Verbindungen.

[3]) Die von Markownikow aufgestellte und in die Literatur ohne weiteres übergegangene Behauptung, die Bakuschen Erdöle enthielten etwa 80% Naphthene, entbehrt allerdings jeder Begründung.

[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1302.

Die Aufklärung der Struktur der Naphthenkohlenwasserstoffe gehörte zu den schwierigeren Aufgaben der organischen Chemie. Zwei Umstände haben hier besonders verwirrend gewirkt: einerseits, daß die Gruppe der Erdölnaphthene nicht ein, sondern zum wenigsten zwei Ringsysteme — das fünf- und das sechsgliedrige — in sich einschließt; andererseits die irrigen Vorstellungen, die lange Zeit über die Struktur der hexahydrierten Benzolderivate geherrscht hatten. Als nämlich durch Untersuchungen verschiedener Forscher[2]) festgestellt wurde, daß die von Markownikow als Naphthene genannten Erdölkohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n}, trotz ihrer gleichen elementaren Zusammensetzung mit Olefinen, in ihrem gesamten chemischen Charakter von Olefinen grundverschieden sind und sich vielmehr wie gesättigte Kohlenwasserstoffe der Methanreihe verhalten (näheres darüber folgt weiter unten); als dann noch unter den Einwirkungsprodukten der rauchenden Salpetersäure auf diese Naphthene auch Nitroderivate der Benzolkohlenwasserstoffe aufgefunden wurden (was übrigens in den meisten Fällen wohl der Verunreinigung der Naphthene mit Benzolen zu verdanken war), lag der Gedanke nahe und wurde zum erstenmal von Beilstein und Kurbatow ausgesprochen, daß die Erdölnaphthene mit den hexahydrierten Benzolderivaten identisch seien. Diese, durch Reduktion der Benzolkohlenwasserstoffe mittels Jodwasserstoff erhaltenen und besonders eingehend von Wreden untersuchten Körper haben ja auch die elementare Zusammensetzung C_nH_{2n}, verhalten sich gegen Haloide und andere Reagenzien ebenfalls nicht wie Olefine, sondern wie gesättigte Kohlenwasserstoffe und sollten sich durch Salpetersäure auch in Nitroderivate der Benzole überführen lassen (diese letztere Angabe hat sich allerdings später als irrtümlich erwiesen). Da aber die hexahydrierten Benzole (sog. Wredensche Kohlenwasserstoffe) ohne weiteres von allen Forschern als sechsgliedrige Ringsysteme, d. h. als Derivate des sog. Hexamethylens

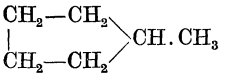


aufgefaßt wurden, so mußten folgerichtig auch die Erdölnaphthene zu Hexamethylenen zugezählt werden. Nun aber gelang es Baeyer, das Hexamethylen (oder Zyklohexan) synthetisch, vermittels Reaktionen darzustellen, die über die Struktur dieses Körpers keine Zweifel übrig lassen konnten (nämlich durch Reduktion der Succinylbernsteinsäure), und ganz unerwarteterweise zeigte sich dieser Körper von dem Hexahydrobenzol Wredens und dem Hexanaphthen Markownikows

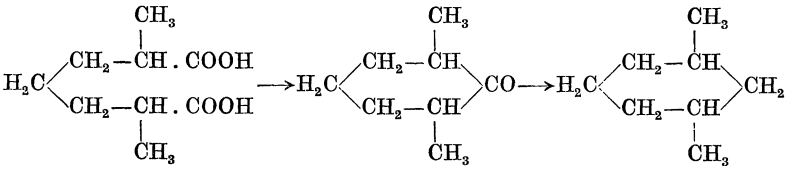
[1]) Proc. of the Americ. acad. 37, 565, 1902.

[2]) S. besonders Beilstein und Kurbatow: Berichte 1880, 1818 und 2028; Schützenberger und Jonine: Cpt. rend. 41, 823.

verschieden. Der Widerspruch wurde aufgeklärt erst, als Kishner durch erneute Untersuchung des Wredenschen Hexahydrobenzols zeigte, daß dieses nicht einen sechs-, sondern einen fünfgliedrigen Ring in sich einschließt und die Struktur eines Methylpentamethylens



hat. Somit wurde auch das mit dem Wredenschen Produkt identische, bei etwa 72° siedende Hexanaphthen als ein Pentamethylenderivat erkannt, während ein anderes, bei etwa 80° siedendes, von Markownikow ebenfalls aus Bakuschem Benzin isoliertes Hexanaphthen mit dem Baeyerschen Hexamethylen identifiziert werden konnte. Damit war also die Anwesenheit von zwei Ringsystemen der Polymethylene im Bakuschen Erdöl nachgewiesen, und durch spätere Forschungen, besonders die von Markownikow[1]), Zelinsky und Aschan, ist eine größere Zahl der Derivate sowohl des Penta-, wie des Hexamethylens aus den Erdölen von Baku isoliert worden. Auch in anderen Erdölen sind Vertreter dieser beiden Ringsysteme aufgefunden und zum Teil mit synthetisch dargestellten Verbindungen von zweifellos feststehender Struktur identifiziert worden; besonders wichtige Arbeiten auf diesem Gebiete verdanken wir Zelinsky, der, von methylierten zweibasischen Säuren ausgehend, durch trockene Destillation ihrer Kalziumsalze und Reduktion der dabei entstehenden Ringketone zu entsprechenden methylierten Polymethylenen gelangte[2]); so z. B. erhielt er ein mit dem Oktonaphthen Markownikows identisches Dimethylhexamethylen aus der Dimethylpimelinsäure:



ein mit dem Markownikowschen Heptanaphthen identisches Methylhexamethylen aus der Methylpimelinsäure, ein mit diesem Heptanaphthen isomeres, ebenfalls in Erdölen vorkommendes Dimethylpentamethylen aus der Dimethyladipinsäure usw.

Es ist bisher die chemische Struktur nur folgender Naphthene aufgeklärt worden:

	Sdp.	Spez. Gew.
Pentanaphthen = Pentamethylen C_5H_{10}	50—51°	$0{,}751^{20.5}_{20.5}$
Hexanaphthen = Hexamethylen C_6H_{12}	80,8°	$0{,}7788^{19.5}_{4}$
Hexanaphthen = Methylpentamethylen $CH_3 . C_5H_9$ . .	72°	$0{,}7474^{21}_{4}$

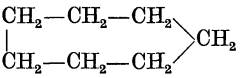
[1]) Ann. de chim. et de physique 2, 372, 1884; Liebigs Ann. d. Chem. 301, 154; 302, 37; 307, 342.

[2]) Berichte 28, 780.

		Sdp.	Spez. Gew.
Heptanaphthen =	Methylhexamethylen $CH_3 . C_6H_{11}$ . .	103°	$0{,}7662_4^{18.5}$
„ =	1 . 3-Dimethylpentamethylen $(CH_3)_2 . C_5H_8$.	91—91,5°	$0{,}7410_4^{24}$
Oktonaphthen =	1 . 3-Dimethylhexamethylen $(CH_3)_2 . C_6H_{10}$.	120°	$0{,}7736_4^{18}$

Hexamethylen gefriert bei 6,4°, die übrigen aus Erdölen isolierten Naphthene — bei sehr niedrigen Temperaturen, so z. B. das Isomer des Hexamethylens, das Methylpentamethylen, bleibt flüssig auch bei —79°. Es sind aber Kohlenwasserstoffe des Polymethylentypus beschrieben worden, die bei gewöhnlicher Temperatur fest sind, wie das Cyklooktan von Willstätter, Cykloeikosan und Cyklotessarokontan von Zelinsky (vgl. weiter); hierher gehört auch der feste Stoff $(CH_2)_n$, den Bamberger und Tschirner (Berichte 1900, 955) bei der Zersetzung des Diazomethans erhalten haben.

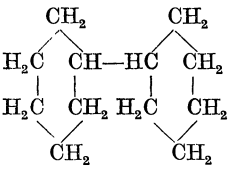
Die Struktur der höheren Naphthene ist entweder gar nicht oder nicht mit Sicherheit bekannt; aus den russischen Erdölen sind noch Glieder (zum Teil verschiedene Isomere) bis $C_{15}H_{30}$, aus dem pennsylvanischen bis $C_{26}H_{52}$ ausgeschieden worden. Ob in Erdölen auch Vertreter noch anderer Ringsysteme vorkommen, ist unentschieden; das zu hohe spez. Gewicht der Normalpentanfraktion des russischen Petroläthers ließ Markownikow vermuten, daß hier vielleicht eine Beimengung von Tetramethylen vorliege; bisher ist es aber bei bloßer Vermutung geblieben. Ebenso unsicher ist das von Markownikow angenommene Vorkommen des siebengliedrigen Suberans



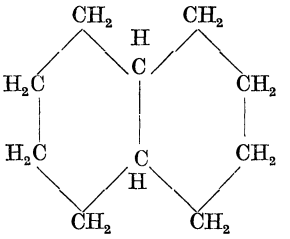
in der 115 bis 120° Fraktion des kaukasischen Erdöls.

In naher Verwandtschaft zu den Naphthenen scheinen auch diejenigen aus verschiedenen Erdölen isolierten Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4} usw. zu stehen, die weder Brom addieren, noch von Salpeter- und Schwefelsäure in der Kälte angegriffen werden und somit weder Doppelbindungen enthalten, noch zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen gezählt werden können. Hierher gehören z. B. die von Coates[1]) aus dem Louisiana-Erdöl isolierten, terpenartig riechenden Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ bis $C_{13}H_{24}$ (und wahrscheinlich auch C_8H_{14} und C_9H_{16}), die von Mabery (l. c.) aus dem pennsylvanischen Erdöl ausgeschiedenen $C_{27}H_{52}$ und $C_{28}H_{54}$ usw. Die Struktur solcher, keinen ungesättigten oder aromatischen Charakter zeigender Kohlenwasserstoffe kann auf zweierlei Weise zu derjenigen der Naphthene in Beziehung gebracht werden: entweder sind zwei oder mehrere Polymethylenringe miteinander durch einfache Bindungen gebunden, wie z. B.

[1]) Journ. of the Americ. chem. soc. 1906, 384.



oder aber es findet eine partielle Verschmelzung zweier oder mehrerer Polymethylenringe statt, wie z. B.



Die Kohlenwasserstoffe des ersten Typus (Di- und Polynaphthene) würden hydrierten Diphenylderivaten, die des zweiten[1]) den hydrierten Naphthalin-, Anthrazen-, Phenantren- u. dgl. Verbindungen entsprechen. Kohlenwasserstoffe beider Typen sind synthetisch dargestellt und den in Rede stehenden Erdölkohlenwasserstoffen zum Teil sehr ähnlich gefunden worden. So z. B. entstehen Dihexamethylen $C_6H_{11}.C_6H_{11}$ und Dimethyldihexamethylen $CH_3.C_6H_{10}.C_6H_{10}.CH_3$ durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Hexamethylenjodid $C_6H_{11}J$ bzw. Methylhexamethylenjodid $CH_3.C_6H_{10}J$, als ölige, gegen Brom, Salpeter- und Schwefelsäure, sowie gegen Permanganat beständige, in der flüssigen Luft glasartig erstarrende Flüssigkeiten (Kursanow)[2]). Andererseits haben Liebermann und Spiegel[3]) durch Reduktion von Acenaphthen $C_{12}H_{10}$, Fluoren $C_{13}H_{10}$, Phenanthren $C_{14}H_{10}$, Chrysen $C_{18}H_{12}$, Reten $C_{18}H_{14}$ und Picen $C_{22}H_{36}$ entsprechende Perhydrüre, zum Teil als feste, zum Teil als ölige, gegen Ragenzien beständige Körper erhalten; so z. B. ist das Retenperhydrür $C_{18}H_{30}$ ein ziemlich dickes, bei 336° siedendes Öl, wird von Schwefel- und Salpetersäure, sowie von Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen und besitzt auch, wie die Schmieröle, eine (bläuliche) Fluoreszenz. Der direkte Nachweis der Polynaphthene in Erdölen (abgesehen von dem von Roß und Leather[4]) aus dem Borneoerdöl ausgeschiedenen und von ihnen für

---

[1]) Möglicherweise gehören hierher auch Kohlenwasserstoffe C_6H_{10} und C_7H_{12}, welche aus Petroläther bei der Kristallisation des Triphenylmethyls zusammen mit diesem ausgeschieden werden (Gomberg u. Cone: Berichte 1905, 1333).

[2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1902, 221.

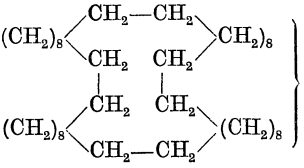
[3]) Berichte 1889, 135 und 779.

[4]) Analyst 1906, 31, 284; dieser Kohlenwasserstoff ist aus der bei etwa 200° siedenden Fraktion des Borneoöls nach Behandlung mit rauchender Salpetersäure, rauchender Schwefelsäure und Brom erhalten worden, als ein bei 169,5° siedendes Öl, vom Mol.-Gewicht 133,4 (bzw. 138), spez. Gewicht $0{,}843^{15°}$ und $n = 1{,}4507$; das durch Reduktion des Bambergerschen Tetrahydronaph-

Dekahydronaphthalin gehaltenen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$) ist bisher noch nicht gelungen.

Interessante feste Polymethylenkohlenwasserstoffe:

Cykloeikosan $(CH_2)_8\begin{<}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{>}(CH_2)_8$, Schmelzp. 63°, Mol.-Gew. 280

und Cyklotessarakontan  Schmelzp. 116°; Mol.-Gew. 593.

sind von Zelinsky aus dem Methylester der Sebacinsäure $(CH_2)_8<^{CO_2CH_3}_{CO_2CH_3}$ erhalten worden, durch Reduktion zum entsprechenden Alkohol, Umwandlung des Alkohols in das Dibromid und Abspaltung des Broms aus 2 bzw. 4 Molekülen des Bromids mittels Natrium. In Erdölen sind allerdings solche feste Polymethylenkohlenwasserstoffe („Naphthenparaffine") bisher nicht aufgefunden worden.

Aromatische Kohlenwasserstoffe sind in allen bisher untersuchten Erdölen aufgefunden worden; in den meisten Fällen ist allerdings ihr Gehalt nicht groß; es sind aber auch Erdöle bekannt, die an aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr reich sind, so vor allem verschiedene Erdöle der Sundainseln (z. B. dasjenige von Java und Borneo), auch einige rumänische usw. Der Gehalt an Benzolkohlenwasserstoffen in Borneoerdöl ist so hoch[1]), daß es sich als möglich und vorteilhaft erwies, daraus Toluol (in Form von Nitrotoluol) fabrikmäßig zu gewinnen (eine solche Fabrik wurde kurz vor dem Kriege von der Gesellschaft „Bensinwerke Renania" in Düsseldorf gebaut[2]). Von den europäischen Erdölen sind gewisse galizische und rumänische die reichhaltigsten an aromatischen Kohlenwasserstoffen (in galizischen Gasolinen bis 22%; in rumänischem schweren Gasolin von Pombaschi fand Poni etwa 24% aromatischer Kohlenwasserstoffe). Die meisten russischen Erdöle enthalten nur unbedeutende Mengen Benzol und seiner Homologe; am reichsten sind noch die Öle von Grosny, Maikop und Binagadi. Durch Behandlung verschiedener Erdöldestillate mit Salpeterschwefelsäure haben Edeleanu und Gané[3]) folgende Ausbeuten an Nitroverbindungen erhalten:

---

talins dargestellte Dekahydronaphtalin siedete bei 170 bis 173°, hatte spez. Gewicht $0{,}8426^{15°}$ und $n = 1{,}4486$. Aus dem Produkt der Nitrierung derselben Fraktion konnte ein Dinitrotetrahydronaphthalin ausgeschieden werden.

[1]) Jones und Wootton (Journ. of the chem. soc. (London) 1907, 91) fanden in den Borneo-Gasolinen 25—40%, Markusson (Chemiker-Zeit. 1909, 379) in den Gasolinen der Sumatrainsel bis 35% aromatischer Kohlenwasserstoffe.

[2]) In Rußland wurde eine ähnliche Fabrikation des Nitrotoluols aus den Benzinen von Maikop und Grosny während des Krieges eingeführt.

[3]) Rev. gén. pétr. 1910, 393.

Erdöl aus	Pennsylvanien	Bustenari (Rumänien)	Moreni (Rumänien)	Java
	%	%	%	%
Benzin . . .	5,5	8,6	11	29
Kerosin . . .	13	43	39	55
Gasöl . . .	41	78	82	110

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß der Gehalt an Stoffen, die Nitroprodukte liefern, in den hochsiedenden Erdölfraktionen stark zunimmt; dasselbe hat Charitschkoff auch für russische Öle nachgewiesen.

Allerdings ist es nur für die niederen Fraktionen (Benzin und gewissermaßen auch Kerosin) als sicher anzunehmen, daß es eben in erster Linie aromatische Kohlenwasserstoffe sind, aus denen sich diese Nitroprodukte gebildet haben, denn einerseits konnten diese Nitroprodukte mit bekannten Nitro- und Polynitroderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe identifiziert werden, andererseits ließen sich die aromatischen Kohlenwasserstoffe aus den Benzin- und Kerosinfraktionen verschiedener Erdöle auch durch Einwirkung von Schwefelsäure in Form von Sulfosäuren ausscheiden und identifizieren. Ob aber die aus den höheren Fraktionen gewonnenen Nitroprodukte nur oder auch vorzugsweise Derivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind, muß stark bezweifelt werden; so z. B. ist die von Edeleanu und Gané aus dem pennsylvanischen Gasöl erhaltene Ausbeute an Nitroprodukten viel höher, als man es auf Grund der Zusammensetzung des pennsylvanischen Erdöls erwarten sollte, falls sich an ihrer Bildung nur aromatische Kohlenwasserstoffe beteiligen würden.

Brockes und Humfrey (Journ. of the Americ. chem. soc. 1916, 593) nehmen an, daß in Erdölen, neben rein aromatischen, auch solche Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, welche Phenyl- u. dgl. Radikale als Seitengruppen enthalten. Sie stützen diese Annahme auf folgende Beobachtung: Erdölrückstände („Mazut") ergeben aromatische Kohlenwasserstoffe beim Erhitzen unter Druck von 100 Pfd. schon bei 420°, Paraffin dagegen nicht; wird aber in dasselbe Paraffin eine Phenylgruppe eingeführt (durch Einwirkung von Benzol auf chloriertes Paraffin in Gegenwart von Aluminiumchlorid), so werden unter genannten Bedingungen Benzol und seine Homologe gebildet. Das Produkt der pyrogenetischen Zersetzung des ursprünglichen Paraffins fluoresziert nicht, dagegen besitzen die Zersetzungsprodukte aus phenyliertem Paraffin eine ähnliche Fluoreszenz, wie auch die aus Mazut.

Es wurden früher Zweifel ausgesprochen[1]), ob denn die aromatischen Kohlenwasserstoffe bereits in den Rohölen vorgebildet enthalten seien und nicht vielmehr erst bei der Destillation als Zersetzungsprodukte anderer Verbindungen entstünden. Daß diese Zweifel unbegründet sind, wurde von Poni[2]) überzeugend nachgewiesen; er destillierte ein Campina-Rohöl bei 30 bis 40 mm Vakuum aus einem Glaskolben im Sandbade und untersuchte die bis 70° übergehenden Fraktionen; da die Temperatur des Sandbades nicht mehr als um 8 bis 10° die der sie-

[1]) Z. B. von Aschan: Liebigs Ann. d. Chem. 324, 1.
[2]) Monit. pétr. 1907, 569.

denden Flüssigkeit überstieg, konnte von einer Überhitzung und Zersetzung während der Destillation keine Rede sein; nichtsdestoweniger wurden aus diesen Destillaten durch Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (also unter Bedingungen, unter denen Naphthene sich nicht nitrieren lassen) Nitroderivate von Toluol, m-Xylol, Mesithylen und ps-Cumol erhalten, und zwar betrug die Gewichtsabnahme der Fraktionen 0,775 bis 0,792 im Durchschnitt 23,6%.

Was die nähere Art der in Erdölen enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe betrifft, so sind bisher hauptsächlich Benzol und seine Derivate, sowohl methylierte (Toluol, Xylol, Pseudocumol, Durol, Isodurol), wie auch solche mit längeren Seitenketten (Äthylbenzol, Diäthylbenzol, Diäthyltoluol, Isoamylbenzol usw.) aufgefunden worden; auch Naphthalin, sowie Methyl- und Dimethylnaphthaline[1]) sind in verschiedenen Erdölen mit Sicherheit nachgewiesen worden; die von Mabery[2]) erhaltene Fraktion 220 bis 222° eines kalifornischen Erdöls erwies sich sogar so reich an Naphthalin, daß sie im Kühler, infolge der Ausscheidung der Naphthalinkristalle, fest wurde; das Borneorohöl soll nach Jones und Wootton[3]) etwa 6 bis 7% Naphthalinkohlenwasserstoffe enthalten. Es ist möglich und sogar wahrscheinlich, daß in Erdölen auch Vertreter noch anderer polyzyklischen, nicht hydrierten Kohlenwasserstoffreihen enthalten sind; durch Behandlung der über 200° siedenden Fraktionen des Balachany-, bzw. des Bustenari-Erdöls mit rauchender Schwefelsäure und Spaltung der gebildeten Sulfosäuren mit Salzsäure oder überhitztem Wasserdampf haben Markownikow[4]) einerseits, Edeleanu[5]) andererseits Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n-10} ($C_{11}H_{12}$ und $C_{12}H_{24}$) und C_nH_{2n-12} ($C_{13}H_{14}$) ausgeschieden; da aber ihre Bildung bei der Einwirkung der rauchenden Säure von starker Entwicklung des SO_2 begleitet wird, so ist es anzunehmen, daß sie nicht als solche im Erdöl enthalten sind, sondern aus wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffen durch Oxydation gebildet werden.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Unter diesem gemeinsamen Namen will ich hier alle diejenigen, sonst sehr verschiedenartigen Erdölkohlenwasserstoffe zusammenfassen, die wenigstens eine Doppel- oder dreifache Bindung enthalten. Hierher müssen somit sowohl Olefine, Azetylene und ähnliche Reihen, wie auch teilweise hydrierte zyklische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Terpene, gezählt werden. Solches Zusammenfassen rechtfertigt sich dadurch, daß alle diese Kohlenwasserstoffe, trotz der Verschiedenheit ihrer Struktur, sich in ihrem chemischen Verhalten in vielen Punkten sehr ähnlich sind; so vor allem in der Fähigkeit, Haloide glatt zu addieren, in ihrem Verhalten gegenüber konzentrierter Schwefelsäure, sowie in der verhältnismäßig leichten Oxydierbarkeit und Neigung zur Polymerisation. Das Additionsvermögen für Brom und Jod kann somit als ein relativer Maßstab für

---

[1]) Tamann, D.R.P. 95579; Krämer: Verhandl. d. Ver. Gewerbefl. 1885, 288 und Berichte 1887, 599 u. a. [2]) Journ. soc. chem. Ind. 1909, 502.
[3]) Journ. of the chem. soc. (London) 91, 1146, 1907.
[4]) Liebigs Ann. d. Chem. 234, 89. [5]) Monit. pétr. 1908, 493.

den Gehalt der Erdöle und Erdöldestillate an ungesättigten Verbindungen dienen, wobei allerdings nicht zu vergessen ist, daß auch die in Erdölen enthaltenen und später zu besprechenden sauerstoff- bzw. schwefelhaltigen Asphalt- und Harzstoffe ungesättigter Natur sind und Haloide zu addieren vermögen. Auch ist zu berücksichtigen, daß die Additionsfähigkeit der Doppelbindung gegenüber Haloiden häufig mit der Struktur der ungesättigten Verbindung wechselt; so z. B. geben diejenigen Säuren der Ölsäurereihe, in welchen die Doppelbindung nahe zu dem Karboxyl steht, viel kleinere Jodzahlen als es der Theorie entspricht. Schließlich können Haloide in gewissen Fällen, unter üblichen Bedingungen, momentan substituierend wirken (Schulz, Chem. Revue 1912, Nr. 12); momentane Entfärbung des Broms kann daher erst dann als Beweis der Ungesättigkeit gelten, wenn sie nicht von gleichzeitiger Bildung von BrH begleitet wird. Schestakow fand, daß auch einige aromatische Kohlenwasserstoffe mit Jod reagieren; so ergab ihm Naphthalin eine Jodzahl 2,03 nach Wijs. Wenn man sich somit der Brom- und Jodzahlen mit gewisser Vorsicht bedienen muß[1]), so geben sie doch im allgemeinen — besonders dort, wo es sich um Vergleich handelt — nützliche Hinweise auf den Gehalt an ungesättigten Verbindungen, speziell ungesättigten Kohlenwasserstoffen[2]).

Die sog. Brom- und Jodzahlen der nacheinanderfolgenden Destillatfraktionen eines und desselben Erdöles nehmen ganz allgemein stark zu, wie es z. B. aus folgender Tabelle zu ersehen ist, die die in meinem Laboratorium bestimmten Jodzahlen (nach Hübl) einer Reihe von Destillaten, gereinigten Ölen und Destillatrückständen aus russischem (Balachany-) Rohöl angibt[3]):

Kerosindestillat	0,75	Maschinenöl, gereinigt	4,44
Spindelöldestillat	6,32	Zylinderöl, gereinigt	5,81
Maschinenöldestillat	6,82	Rohöl	1,86
Zylinderöldestillat	8,00	Masut[4])	2,90
Kerosin, gereinigt	0,31	Ölgoudron[5]), spez. Gewicht 0,925	6,70
Spindelöl, gereinigt	1,18	Ölgoudron, spez. Gewicht 0,950 .	8,95

Da eine und dieselbe Brom- oder Jodzahl einer um so größeren Prozentmenge von ungesättigten Verbindungen entspricht, je größer das Molekulargewicht dieser letzteren, d. h. je höher die Siedegrenzen

---

[1]) Das Verfahren von Parker McIlhiney gibt übrigens die Möglichkeit, sowohl die Bruttobromzahl, wie auch die reine Additionszahl zu bestimmen.

[2]) Es ist die Meinung verbreitet, daß harz- und asphaltreiche Erdöle einen höheren Grad der Ungesättigkeit besitzen und höhere Jodzahlen ergeben, als die harzarmen. Im allgemeinen mag es richtig sein; daß aber hier Ausnahmen vorkommen, beweist der Befund Sommers (Petroleum 11, 151), daß die relativ harzarmen pennsylvanischen Erdöle Jodzahlen bis 30, die harzreichen Texasschen dagegen nicht über 12 besitzen.

[3]) Amerikanische Erdölprodukte besitzen höhere Jodzahlen, als die entsprechenden russischen (vgl. Ratcliffe u. Polychronos: Journ. soc. chem. Ind. 1916, 340). Ungewöhnlich hohe Jodzahlen (nach Hübl) gibt Burstyn (Petroleum 16, 131) für galizische Erdölprodukte an: Rohöl von Boryslaw vom spez. Gew. 0,858 — Jodzahl bis 7,7; Benzindestillat daraus (angekrakt?) 8,9!

[4]) D. h. Erdölrückstände nach Abtreiben von Benzin und Kerosin.

[5]) D. h. Rückstände nach Abtreiben von Schmierölen.

einer Fraktion, so kann man im allgemeinen sagen, daß die höheren Erdölfraktionen viel reicher an ungesättigten Verbindungen (und höchstwahrscheinlich auch an ungesättigten Kohlenwasserstoffen) sind als die niederen. Sehr groß ist aber der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen auch in den hochsiedenden Erdöldestillaten kaum anzunehmen, wenigstens wenn man die Additionsfähigkeit für Haloide als eine stets obligatorische Eigenschaft von Doppelbindungen betrachtet. So z. B. entspricht die soeben angeführte Jodzahl des russischen Maschinenöldestillates, in Berücksichtigung des von Normann gefundenen durchschnittlichen Molekulargewichts der Maschinenöle gleich 350 bis 400 und in der Annahme, daß nur eine Doppelbindung im Molekül enthalten ist, einem Gehalt von etwa 12,5 bis 14% an ungesättigten Verbindungen, woran noch, wie soeben betont, auch die Asphalt- und Harzstoffe beteiligt sind. Wenn man sich der leichten Polymerisierbarkeit und Oxydierbarkeit der ungesättigten Kohlenwasserstoffe erinnert, so wird es klar, daß ein bedeutender Gehalt an solchen Verbindungen, besonders in den niederen Fraktionen der Erdöle, auch gar nicht zu erwarten ist.

Was die nähere Natur der in Erdölen enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe betrifft, so ist darüber noch äußerst wenig bekannt. Von den Vertretern der Äthylenreihe sind von Le-Bel[1]) in den Destillaten des Pechelbronner Erdöls Amylen, zwei isomere Hexylene und höhere Homologe nachgewiesen worden; Le-Bel selbst aber hält diese Verbindungen für Zersetzungsprodukte der Destillation. Kleine Mengen Olefine haben Balbiano und Paolini[2]) in amerikanischen (pennsylvanischen) Leuchtölen mittels Quecksilberazetat (Olefine geben damit kristallinische Doppelverbindungen) nachgewiesen; auch hier wird es sich wohl um Zersetzungsprodukte handeln, was um so wahrscheinlicher ist, als dieselbe Reaktion in russischen Kerosinen versagte und bei der Fabrikation der pennsylvanischen Kerosine von der zersetzenden Destillation (sog. Kraking) weitgehender Gebrauch gemacht wird[3]), die amerikanischen Leuchtöle haben aus diesem Grunde auch viel höhere Brom- und Jodzahlen als die russischen (für diese fand Graefe[4]) Jodzahlen 0 bis 1,6, für galizische 0,1, amerikanische 5,5 bis 16,5). In kleineren Mengen sind verschiedene Olefine — Hexylen, Heptylen, Oktylen usw. von Mabery und Quayle[5]) aus kanadischen Destillaten ausgeschieden und in Form von Bromüren identifiziert worden. Wie es scheint, sind Olefine auch in den hochsiedenden Fraktionen der Erdöle enthalten; so hat Marcusson[6]), nach Ausscheidung mittels Formaldehyd und Schwefelsäure aller aromatischen und zyklischen ungesättigten Kohlenwasserstoffe, aus dem amerikanischen Maschinenöl einen Rückstand mit Jodzahl = 6,3, aus russischem einen solchen mit Jodzahl 2,5 erhalten.

[1]) Cpt. rend. 75, 267; 81, 967. [2]) Chemiker-Zeit. 1901, 932.
[3]) In Rohölen und Vakuumdestillaten konnte denn Tausz (Ztschr. f. angew. Chem. 1919, 233) in der Tat mittels Quecksilberazetat keine Olefine nachweisen.
[4]) Chem. Rev. 1905, 270. [5]) Americ. chem. journ. 1906, 404.
[6]) Mitt. a. d. Materialprüfungsamte 1913, 301.

Einiges scheint auch auf das Vorhandensein von Azetylenkohlenwasserstoffen in Erdölen (richtiger in Erdöldestillaten, möglicherweise also auch infolge von Zersetzung) hinzuweisen; so z. B. fand Markownikow[1]) in einer leichten Benzinfraktion eine sehr merkbare weißliche Trübung bei Behandlung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung[2]); Charitschkoff[3]) glaubt durch Behandlung des Grosny-Kerosins mit Sublimat ein Gemisch von Merkaptiden mit Azetylenquecksilber-Verbindungen erhalten zu haben.

Auch das Vorkommen von Terpenen bzw. anderen teilweise hydrierten zyklischen Kohlenwasserstoffen in Erdölen kann vorläufig nur vermutungsweise angenommen werden. In der Literatur finden sich allerdings auf Zalozieckis[4]) Versuche gestützte Angaben über das Vorkommen von Terpenen im galizischen Erdöl; die Natur der von Zaloziecki aus den alkalischen Abfallaugen eines galizischen Benzins isolierten Kohlenwasserstoffe kann aber nicht als sicher festgestellt betrachtet werden, wenn auch ihr terpenartiger Geruch, leichte Polymerisierbarkeit und hohe Additionsfähigkeit für Brom, wobei kristallinische Produkte entstehen, ihre Verwandtschaft zu den Terpenen wahrscheinlich machen; abgesehen von der noch nicht aufgeklärten Struktur dieser Kohlenwasserstoffe, müßte aber noch untersucht werden, ob sie sich nicht erst bei der Destillation, bzw. bei der Schwefelsäurereinigung oder nachfolgender Behandlung der Abfallaugen gebildet haben; wurden ja diese, zwecks der Spaltung der darin enthaltenen Schwefelsäureverbindungen, einer energischen Behandlung mit überhitztem Wasserdampf unterworfen. Ähnlicher Natur scheint auch das neutrale, leicht verharzende, schwach terpenartig riechende Öl zu sein, das sich aus der nach der Kalkreinigung des Bakuschen Kerosins abfallenden Kalkseifenmasse mit Äther extrahieren läßt[5]).

Ein höchst interessantes, an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und anderen ungesättigten Verbindungen besonders reiches Erdöl wurde in Grise auf Java gefunden[6]). Das Rohöl ist sehr schwer (0,970), sirupdick, nelkenbraun, besitzt einen terpenartigen Geruch und trocknet in dünnen Schichten an der Luft ein; mit Wasserdampf ließen sich daraus etwa 10% eines zwischen 180 bis 265° siedenden Gemisches von Kohlenwasserstoffen (mit 82,2% C und 13,5% H) abtreiben, die Brom lebhaft absorbierten. Leider ist die Natur dieser Kohlenwasserstoffe nicht näher untersucht worden.

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 301, 154.

[2]) Auch die Bildung von gallertartigen Körpern beim Kochen verschiedener Erdöldestillate mit metallischem Natrium faßt Markownikow als ein Indizium für das Vorhandensein von Azetylenderivaten; diese Gallerte dürfte aber vielmehr aus Natronseifen der Naphthensäuren bestehen.

[3]) Trudi Bakuer Techn. Ges. 1887, 270.

[4]) Dinglers Journ. 290, 258; Berichte 1894, 2081.

[5]) Stepanow: Trudi Bakuer Techn. Ges. 1898, 300. Ähnliche Kohlenwasserstoffe lassen sich, durch Extraktion mit Äther, auch aus den Natronlaugeauszügen des Bakuer Kerosins gewinnen; sie sind in H_2SO_4 löslich, entfärben $KMnO_4$ usw.

[6]) Zaloziecki: Naphtha 1900, 222.

b) Chemisches Verhalten der Erdölkohlenwasserstoffe.

Wir wollen uns nun zur Besprechung der Frage wenden, wie sich die Hauptgruppen der Erdölkohlenwasserstoffe gegenüber verschiedenen chemischen Reagenzien verhalten. Eine detaillierte Behandlung dieser Frage gehört in reine organische Chemie und würde auch viel mehr Raum in Anspruch nehmen, als er hier zu Gebote steht. Ich werde mich daher nur bei den wichtigsten Reaktionen aufhalten und vor allem diejenigen Resultate zur Sprache bringen, die direkt an verschiedenen Erdölfraktionen gewonnen worden sind.

Will man das chemische Verhalten der vier Hauptgruppen der Erdölkohlenwasserstoffe im allgemeinen charakterisieren, so müssen sie, nach abnehmendem Grade ihrer Reaktionsfähigkeit, in folgende Reihe geordnet werden: ungesättigte (d. h. wenigstens eine Doppel- oder dreifache Bindung enthaltenden), aromatische, alizyklische (Naphthene und Polynaphthene) und paraffinische. Mit wenigen Ausnahmen lassen sich die ersteren am leichtesten oxydieren, reduzieren, kondensieren, halogenisieren usw., wobei stets eben die Doppelbindung den ersten Angriffspunkt bildet. Bei den drei übrigen Gruppen kann man im allgemeinen beobachten, daß einerseits die Zunahme der Molekülgröße, andererseits die Anhäufung von Methylgruppen und überhaupt von Seitenketten die Reaktionsfähigkeit bedeutend erhöht; dieser Einfluß ist so stark, daß selbst in der Gruppe der paraffinischen Kohlenwasserstoffe, die doch für die widerstandsfähigste gilt, die Glieder mit tertiärem Kohlenstoff sich leicht nitrieren, sulfonieren und oxydieren lassen. Dieser Umstand erschwert sehr stark die Trennung und Identifizierung der verschiedenen Erdölkohlenwasserstoffe, besonders in den höheren Fraktionen, und zwar um so mehr, als man bei der Behandlung verschiedener Kohlenwasserstoffe häufig auch noch auf sog. Induktionswirkungen stößt, d. h. findet, daß eine Verbindung, die an und für sich gegen ein Reagens indifferent ist, von diesem angegriffen wird, sobald sie mit einer anderen Verbindung gemischt ist, die ihrerseits mit diesem Reagens in Wechselwirkung tritt. So z. B. fand Markownikow[1]), daß das quaternäre Hexan (Trimethyläthylmethan) sich in reinem Zustande von Salpetersäure 1,235 bei 100° kaum angreifen läßt; ist es dagegen mit dem viel leichter angreifbaren Pentamethylen verunreinigt, so wird es unter denselben Bedingungen ziemlich energisch nitriert. Ein interessantes Beispiel der chemischen Induktion aus dem Gebiete der Erdölkohlenwasserstoffe ist auch von Kishner[2]) mitgeteilt worden: reines 2-6-Dimethyloktan wird vom Permanganat fast gar nicht angegriffen; im Gemisch mit dem ungesättigten Menthen läßt es sich dagegen leicht oxydieren, und zwar noch bevor alles Menthen oxydiert worden ist. Wenn daher zwei Forscher mit Produkten verschiedenen Reinheitsgrades arbeiten, so können sie leicht zu widersprechenden Resultaten gelangen.

Man muß somit bei der Beurteilung der bei der Behandlung selbst

[1]) Berichte 1899, 1445. [2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1913, 1788.

enger Fraktionen erhaltenen Resultate sehr vorsichtig sein, d. h. darf hier nicht ohne weiteres Schlüsse verwerten, die für chemisch reine Individua gelten. Weiß man z. B., daß niedere Paraffine und Naphthene in reinem Zustande von Salpeterschwefelsäure bei nicht zu hoher Temperatur nicht angegriffen werden, und findet andererseits bei der Behandlung irgendeiner Erdölfraktion, daß 50% derselben in Nitroverbindungen übergeführt werden, so kann man noch nicht sicher sein, daß diese Fraktion zur Hälfte aus aromatischen Kohlenwasserstoffen besteht, sondern muß auch mit der Möglichkeit einer Beimischung von verzweigten Grenzkohlenwasserstoffen und Naphthenen rechnen. Dieser Umstand ist besonders bei der Untersuchung der höheren Erdölfraktionen zu beachten, da eben die Reaktionsfähigkeit oder, besser vielleicht zu sagen, die Angreifbarkeit der meisten chemischen Verbindungen mit ihrem Molekulargewicht zunimmt. Die Untersuchung der höheren Erdölfraktionen wird dadurch zu einer der schwierigsten chemischen Aufgaben.

Haloide. In ihrem Verhalten gegenüber den Haloiden lassen sich die ungesättigten, also wenigstens eine Doppelbindung enthaltenden Kohlenwasserstoffe von den drei übrigen Gruppen (paraffinischen, aromatischen und gesättigten alizyklischen) ziemlich scharf unterscheiden; während nämlich in diesen letzteren durch Haloide entweder einfache Substitution, d. h. ein Ersatz von einem oder mehreren Wasserstoffatomen durch gleiche Zahl Haloidatome, oder eine Substitution mit Spaltung des Moleküls stattfindet, werden Haloide von ungesättigten Kohlenwasserstoffen einfach fixiert[1]), indem sich an jede Doppelbindung zwei Haloidatome anlagern. Die Aufnahmefähigkeit für Haloide, speziell für Brom und Jod, gilt daher im allgemeinen als ein Kriterium für den Gehalt einer Fraktion an ungesättigten Verbindungen.

Interessante Erscheinungen bei der Einwirkung von Jod und Jodkali auf einige Destillate des Grosny-Erdöls beobachteten Jidkow und Charitschkow[2]): trotz der Gegenwart ungesättigter Kohlenwasserstoffe fand eine Anlagerung von Jod nicht statt, sondern umgekehrt, es wurde eine gewisse Menge Jod in freier Form vom Jodkali abgespalten, so daß es den Schein hatte, als ob negative Jodzahlen erhalten wären. Die eben genannten Autoren erklären diese Erscheinung durch Oxydation von Jodkali durch Ozon; dieser aber entstehe unter Einwirkung der terpenartigen Kohlenwasserstoffe des Erdöls.

Was die Substitution der Wasserstoffatome durch Haloide innerhalb der Gruppen der paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe betrifft, so nimmt ihre Leichtigkeit in eben dieser Reihenfolge zu, und zwar wirkt Chlor im allgemeinen bedeutend energischer ein, als Brom oder gar Jod.

Die Einwirkung von Brom und Chlor auf die Naphthene führt unter gewöhnlichen Bedingungen zur Bildung von mono- und polysubstituierten Derivaten. Die Chlorierung ist am bequemsten nach dem

---

[1]) Unter besonderen Bedingungen vermögen übrigens auch aromatische Kohlenwasserstoffe Haloide zu addieren. [2]) Bakuer Trudi 1898, 136.

Verfahren von Markownikow und Rudewitsch zu führen; man läßt Chlor unter Belichtung durch das über Wasser geschichtete Öl streichen; im Wasser befinden sich Marmorstücke, die dazu dienen, die sich bildende Salzsäure zu neutralisieren. Zuerst löst sich das Chlor im Kohlenwasserstoffgemisch auf, wobei es das letztere grün färbt; dann folgt, nach Verlauf einer bestimmten Zeit, die Reaktion, die gewöhnlich von plötzlicher Gasausscheidung und Entfärbung des Kohlenwasserstoffgemisches begleitet wird, worauf die Reaktion ruhig weiter vor sich geht. Bei hoher Temperatur oder in Gegenwart von Katalysatoren können die Haloide auf Naphthene auf zweierlei Weise einwirken; entweder indem Wasserstoff abgespaltet, d. h. der Hexametylenring in den Benzolring verwandelt wird, oder aber es findet Isomerisation, d. h. Verwandlung des sechsgliedrigen Ringes in einen fünfgliedrigen statt. So bildet das Hexamethylen, wenn man es zusammen mit Bromdämpfen durch ein bis 150—200° erhitztes Rohr passieren läßt, das symmetrische Tetrabrombenzol[1]). In Gegenwart von Bromaluminium gibt Hexamethylen mit Brom eine Mischung von Hepta- und Oktobrommethylpentamethylen; Heptanaphthen geht unter denselben Bedingungen in Tribromtoluol über, Oktonaphthen in Tetrabromxylol, Nononaphthen in Tribrompseudokumol über[2]). Da diese Bromderivate sehr leicht kristallisieren, so kann man sie bequem benutzen, um durch Einwirkung von Brom in Gegenwart von $AlBr_3$ das Vorhandensein der Naphthene zu entdecken.

Eine sehr energische Halogenisierung (bei hohen Temperaturen in Gegenwart von Metallchloriden) kann auch innerhalb der sonst so resistenten paraffinischen Kohlenwasserstoffe Spaltungen hervorrufen; durch solche erschöpfende Chlorierung des pennsylvanischen Kerosins mit Antimonpentachlorid bei 450° hat Hartmann[3]) hauptsächlich Hexachlormethan, Hexachlorbenzol, daneben Tetrachlormethan und Perchlormeesol erhalten.

Von den technischen Prozessen, die sich der Einwirkung von Halogenen auf Erdölkohlenwasserstoffe bedienen, ist besonders interessant ein Verfahren[4]) zur Herstellung von Isopren (also folglich auch vom synthetischen Kautschuk) aus der Fraktion des pennsylvanischen Benzins, die den drei Pentanen entspricht. Diese Fraktion wird zu einem Gemisch von sechs isomeren Chlorpentanen chloriert, aus denen, durch Abspaltung von HCl und einige weitere Reaktionen, sehr reines Isopren gewonnen wird. Nach einem anderen Patent[5]) derselben Firma dient als Ausgangsprodukt zur Herstellung von Kunstkautschuk die Hexa-

[1]) Zelinsky: Berichte 1901, 2799. Es kommt vor, daß die Einwirkung der Halogene auf die Naphthene schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Dehydrogenisation führt; so erhielten A. Pictet und Bouvier (Berichte 1913, 3342) Dibromdurol, indem sie mit Bromdämpfen bei gewöhnlicher Temperatur den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ behandelten. Nach Skawronski (Chem. Zentralbl. 1919, 4, 585) wird Wasserstoff auch durch das Jod (beim mehrstündigen Erhitzen) von Naphthenen abgespalten, z. B. $C_6H_{11}CH_3 + 3J_2 = C_6H_5CH_3 + 6HJ$.

[2]) Markownikow: Liebigs Ann. d. Chem. 302, 13.

[3]) Berichte 1891, 1019. [4]) D.R.P. Nr. 252499.

[5]) D.R.P. der Badischen Anilin- und Sodafabrik Nr. 275199.

methylenfraktion des Benzins; das Chlorhexamethylen spaltet, unter Einwirkung von Kalk bei 450°, Salzsäure ab und geht in Tetrahydrobenzol über, welches sich seinerseits, bei 500°, zu Äthylen und Butadien $CH_2 : CH . CH : CH_2$ zersetzt.

Interessant ist auch das Verfahren der „De Bataafsche Petroleum Maatschapij“[1]), nach welchem man trocknende Firnisersatzöle erhält, indem man Mineralöle chloriert und dann, mittels Chlorzink, Salzsäure abspaltet.

Schließlich ist das Verfahren von Schaarschmidt und Thiele[2]) zu erwähnen, wonach Paraffin bei 160° chloriert und aus den Chlorderivaten durch Abspaltung von HCl entsprechende Olefine erhalten werden; diese lassen sich dann mit $KMnO_4$ zu Fettsäuren oxydieren.

Sauerstoff. Die leichte Oxydierbarkeit der Rohöle an der Luft ist eine längst bekannte Erscheinung; in sog. „freien Austritten“, d. h. Stellen, wo es auf die Erdoberfläche hindurchsickert oder auch kleinere oder größere Seen bildet, ist das Rohöl stets nicht nur durch Verdunstung verdickt, sondern auch stark sauerstoffhaltig und reich an Asphaltstoffen. Der Einwirkung des Luftsauerstoffs unterliegen, selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur, auch alle Erdölprodukte: sie vergilben und trüben sich, scheiden flockenartige Niederschläge aus, erlangen mehr oder weniger stark saure Reaktion. Leider ist weder das Verhalten der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen, noch der Mechanismus dieser Oxydationsprozesse irgendwie genau untersucht worden, so daß man aus den wenigen diesbezüglichen Arbeiten höchstens einige vorläufige Fingerzeige, aber keine sicheren Schlüsse gewinnen kann.

Schon a priori muß man als wahrscheinlich annehmen, daß es vorzugsweise ungesättigte, sowie hochmolekulare und verzweigte Kohlenwasserstoffe der anderen Gruppen sind, die sich durch den Luftsauerstoff oxydieren lassen. In der Tat ist es eine allgemeine Regel, daß unraffinierte Destillate sich viel schneller als die raffinierten oxydieren; die Reinigung mit Alkalien allein, d. h. Ausscheidung nur von Säuren und Phenolen, genügt nicht, um die Oxydation eines Destillates bedeutend abzuschwächen, sondern es ist dazu auch die Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure, die die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, sowie Asphaltstoffe in sich aufnimmt, durchaus nötig; und zwar ist die Widerstandsfähigkeit eines Erdölprodukts gegen Luftsauerstoff um so größer, je gründlicher es mit Schwefelsäure gereinigt worden war. Auch lassen sich überhitzte und zum Teil zersetzte, d. h. an ungesättigten Verbindungen reiche Destillate viel leichter oxydieren als normale, unzersetzte. Andererseits oxydieren sich die höheren, d. h. an verzweigten und hochmolekularen Kohlenwasserstoffen reicheren Fraktionen im allgemeinen leichter als die niederen; so z. B. absorbierte (aus der Luft) 1 kg russisches Spindelöl, mit freier Oberfläche von etwa

[1]) Engl. Pat. Nr. 23376 vom Jahre 1914. Nach Gardner und Bielouß (Journ. ind. eng. chem. 1922, 619) geht die Abspaltung von HCl bei den Chloriden der höheren Paraffine schon durch bloßes Erhitzen bei 250° ohne Katalysatore vor sich, wobei z. T. eine Ringschließung der sich bildenden Olefine stattfindet. [2]) Berichte 1920, 2128.

180 qcm, in 12 Stunden bei 120° 303 ccm Sauerstoff, 1 kg Zylinderöl, unter gleichen Bedingungen, 605 ccm. Die Luftoxydation wird durch Licht sehr stark beschleunigt, bzw. erst überhaupt eingeleitet; beim Aussetzen einer offenen Flasche mit gereinigtem Kerosin an direktes Sonnenlicht beobachtete Ostreiko[1]) schon am Ende desselben Tages eine Opaleszenz, am zweiten Tage Trübung, nach mehreren Tagen einen braunen Niederschlag, und nach Verlauf einiger Wochen betrug die Menge des Niederschlages etwa 0,6 g (aus 300 g Kerosin), wovon 0,2 g wasserlöslich, 0,4 g in Wasser unlöslich, in Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure löslich waren; gleichzeitig verfärbte sich Kerosin stark gelb und erlangte einen stechenden Geruch und eine stark saure Reaktion. Nach Charitschkoffs Meinung sind die Körper, die sich bei der Luftoxydation des Kerosins bei gewöhnlicher Temperatur bilden, mit den später zu besprechenden Asphaltogensäuren identisch[2]).

Eine größere Beständigkeit gegen Luftoxydation besitzen die niedriger siedenden, aus Grenzkohlenwasserstoffen bestehenden Fraktionen der Erdöle; aber auch an diesen geht die längere Einwirkung von Luft, bei gleichzeitiger Belichtung, nicht spurlos vorbei. So hat Marshall[3]) aus einem zwischen 20° und 50° siedenden pennsylvanischen Petroläther, nach 30 Tage langem Stehen an diffusem Sonnenlicht in einer verschlossenen, aber einen Luftraum enthaltenden Flasche, nach Abdunsten einen gelblichen wachsartigen Rückstand (0,0072 g aus 200 ccm) erhalten, der sich beim Erhitzen bis 100° schwärzte und hart wurde[4]).

Eine ziemlich starke Oxydation durch Luftsauerstoff im Sonnenlichte hat Weger[5]) auch an reinen Kohlenwasserstoffen gesättigten Charakters beobachtet; so z. B. zeigte Hydrinden nach solcher Behandlung eine Zunahme des spez. Gewichts von 0,907 auf 1,002, stark saure Reaktion, gelbe Farbe und 8,8% Sauerstoffgehalt; im Dunkeln blieb es dagegen so gut wie unverändert, ebenso wie im Lichte bei Abwesenheit von Luft; da der Säuregrad der im Lichte oxydierten Produkte nur sehr klein war und in keinem Verhältnis zu dem Sauerstoffgehalt stand, müssen dabei vorwiegend andere Sauerstoffverbindungen als Säuren sich gebildet haben, was wohl durch Abwesenheit der Seitenketten im Hydrindenmolekül erklärt werden kann.

In einer anderen Richtung — unter reichlicher Bildung von Säuren — geht bei gewöhnlicher Temperatur die Luftoxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten vor sich. Aus Toluol konnten Ciamician und Silber[1]), nach 1 Jahr langem Stehen im Lichte,

[1]) Trudi Bakuer Techn. Ges. 1895, Nr. 2.

[2]) Die Luftoxydation von Kohlenwasserstoffen wird, nach Brooks und Humphrey (Journ. ind. eng. chem. 1917, 746) in Gegenwart von schwefelhaltigen Verbindungen stark beschleunigt.

[3]) Chem. Zentralbl. 1907, II, 838.

[4]) Hierher gehört auch die Beobachtung Fudakowskis (Berichte 1873, 106), wonach ein der Einwirkung von Licht und Luft unterworfenes Benzin eine stark saure Reaktion zeigte und Silbernitrat reduzierte, was auf die Bildung von Ameisensäure hinweist.

[5]) Berichte 1903, 309. [6]) Berichte 1912, 38.

neben etwas Benzaldehyd, 12% Benzoesäure, aus m-Xylol (neben etwas Ameisensäure und m-Phthalsäure) sogar 31% Toluylsäure erhalten.

Leider sind solche Versuche noch nicht mit reinen, individuellen Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffen durchgeführt worden; festgestellt ist nur, daß auch Erdölprodukte, die vollkommen frei von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen sind, sich unter gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Licht oxydieren; so z. B. fand ich, daß Kerosin, der durch rauchende Schwefelsäure und Floridaerde vollständig entfärbt wurde und keine ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe mehr enthielt, dennoch nach dreimonatigem Stehen in der Sonne unter Luftzutritt tiefgelbe Farbe annahm und einen Säuregrad von 0,048% SO_3 zeigte. Interessant ist es aber, daß dabei gar kein Niederschlag zu bemerken war, während in einem daneben stehenden gewöhnlichen Kerosin, das noch ungesättigte Verbindungen enthielt, sich außer löslichen Säuren noch ein brauner Niederschlag bildete (0,134%). Außer solchen Niederschlägen und löslichen Säuren, können als Produkte der Oxydation von Erdöl und Erdölderivaten bei gewöhnlicher Temperatur auch Aldehyde und Ketone, sowie Kohlensäure und Wasserstoffsuperoxyd[1]) gebildet werden (das in der Sonne gestandene Kerosin gibt mit Jod und Ätzkali die Jodoformreaktion).

Interessante Versuche über die Luftoxydation von Schmierölen bei gewöhnlicher Temperatur am Sonnenlicht verdanken wir Waters[2]). Nach Verlauf von 22 Tagen hat das Öl um 1,83% an seinem Gewichte zugenommen und hinterließ nun beim Auflösen in Ligroin etwa 1% Rückstand — ein hellbraunes Pulver, löslich in starkem Alkohol und noch leichter in alkoholischer Kalilauge. Die elementare Zusammensetzung dieses Oxydationsproduktes war: 72,7% C, 7,8% H und 19,5% O, die des ursprünglichen Öls: 86,4% C und 13,7% H; bei der Bildung dieses Produkts ging somit die Oxydation hauptsächlich auf Kosten des Wasserstoffs vor sich, da das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff dabei von 6,3 auf 9,3 stieg. Das vom Niederschlag abfiltrierte Öl zeigte dagegen fast dasselbe Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff, wie das ursprüngliche Öl, enthielt aber jetzt etwa 2,1% O und sein Säuregehalt war von 0,08% auf 3,7% (als Oleinsäure berechnet) gestiegen. Daß aber auch der Kohlenstoff bei der Luftoxydation des Öls schon bei gewöhnlicher Temperatur sich beteiligt, beweist die Tatsache, daß im Laufe des beschriebenen Prozesses neben 0,89% Wasser auch 0,37% Kohlensäure (auf das ursprüngliche Gewicht des Öls bezogen) entwickelt wurden. Diese Oxydation wird durch

[1]) Schoenbein fand schon vor 60 Jahren (siehe Engler: Erdöl 1, 517), daß im amerikanischen Kerosin an der Luft und unter der Einwirkung des Lichtes sich Ameisen- und andere Säuren bilden; dabei geht ein Teil des absorbierten Sauerstoffes in einen besonders aktiven Zustand über; in der Luft über dem Kerosin soll sich Ozon nachweisen lassen. Nach Englers Untersuchungen ist letzteres nicht ganz richtig; bei der Autooxydation des Kerosin, wie auch in andern ähnlichen Fällen, bildet sich nicht Ozon, sondern flüchtige peroxydartige Verbindungen, die der Luft Ozonreaktionen verleihen.

[2]) Journ. ind. eng chem. 1910, 451.

Kupfer, Messing und Phosphorbronze stark beschleunigt, durch Ni, Co, Stahl und Gußeisen schwach, durch Zn und Al gar nicht beeinflußt[1]).

Die Luftoxydation der Erdölprodukte bei niedrigen Temperaturen wird durch verschiedene Faktoren mehr oder weniger stark beschleunigt, vor allem durch Einwirkung von Katalysatoren. Ein interessanter Versuch, der eine solche Einwirkung der Alkalien zeigt, wurde vor vielen Jahren von Hoppe-Seyler[2]) beschrieben. Späne von metallischem Natrium wurden wiederholt mit gereinigtem Petroläther begossen, den man jedesmal langsam verdampfen ließ; als Resultat davon wurde ein weißes Pulver erhalten, welches aus einer Mischung von Natriumsalzen der Essig-, Kapron- und, wie es scheint, Buttersäure bestand. Außerdem wurden noch Alkohole gefunden, die sich durch Chromsäuremischung zu Säuren oxydieren ließen. Ebenso enthält die Kruste, mit der sich metallisches Natrium beim langen Aufbewahren unter Mineralöl bedeckt, Salze der höheren Säuren der Fettreihe. Unter gewöhnlichen Bedingungen in der Praxis kommen natürlich die Erdölprodukte nicht in Berührung mit so großen Mengen Alkali; aber auch die verhältnismäßig geringen Mengen, welche in Form von Seifen in den schlecht ausgewaschenen Produkten zurückbleiben, tragen zu ihrer Oxydation bei, besonders wenn das Öl unter Erwärmung und Luftzutritt arbeitet. Ferner kann die Oxydation der Erdölprodukte an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur auch durch solche Katalysatore, wie Kohle oder Metalle, beschleunigt werden. Hierher gehört z. B. die Beobachtung Rostomjan's[3]), daß bei wiederholter Filtration der ätherischen Lösung eines weißen vaselinähnlichen Destillats aus Tschelekener Erdöl sich ein gelbliches Öl bildete, daß bei 8° fest wurde und einen angenehmen Kampfergeruch hatte.

Zu der Oxydation der Mineralöle bei gewöhnlicher Temperatur oder schwachem Erwärmen tragen, wie es scheint, auch schwache sog. galvanische Lokalströme bei, die dann entstehen, wenn unter Wasser zwei verschiedene Metalle in Berührung kommen. So konnte Conradson[4]) beim Durchblasen von Luft aus einem Glasrohre durch eine Mischung von Turbinenöl mit Wasser[5]), wobei sich in der Mischung ein Eisendraht befand, keine merkbare Veränderungen der Farbe oder des Säuregrades feststellen; als aber das Glasrohr durch ein Messingrohr ersetzt wurde, wobei alle anderen Bedingungen dieselben blieben, wurde das Öl viel dunkler und zeigte einen Säuregrad gleich 2 bis 2,5% Ölsäure (d. h. 0,28 bis 0,36% SO_3).

Auch die Einwirkung von sog. dunkeln oder stillen elektrischen Entladungen beschleunigt die Oxydation der Mineralöle, namentlich in den elektrischen Hochspannungtransformatoren, in denen das Öl während der Arbeit sich bis auf 50 bis 80° erhitzt. Sehr interessant ist es, daß diese Oxydation nach Brauens Beobachtung[6]) zu ganz verschiedenen Resultaten führt, je nach dem Grad der Ölreinigung. Das

[1]) Waters: Chemiker-Zeit. Rep. 1922, 34. [2]) Berichte 1879, 1554.
[3]) Neftjanoje Djelo 1900, No. 23. [4]) Chemiker-Zeit. 1912, 1220.
[5]) Der Versuch dauerte $2^1/_2$ Monate bei 65 bis 80°.
[6]) Elektrotechn. Zeit. 1914, 145.

in gewöhnlicher Weise gereinigte Öl, d. h. solches, welches noch einige Prozente Harz und dergleichen Körper enthält, setzt bei der Arbeit im Transformator einen Schlamm ab, der hauptsächlich aus Bleiseifen[1]), sowie aus unverseifbaren teerähnlichen Verbindungen besteht. Diejenigen Öle aber, die bis zur vollkommenen oder fast vollkommenen Farblosigkeit gereinigt worden sind, bilden keinen solchen Schlamm. Statt dessen erscheinen im Öle, als Oxydationsprodukte, bei der Arbeit des Transformators Wasser und lösliche Säuren, die einen scharfen Geruch haben und Peroxydreaktionen geben: sie oxydieren Jodkali zu Jod, Eisenoxydul zu Oxyd, zerfressen Kork und Gummi usw. Diesen Unterschied im Charakter der Oxydationsprodukte im Zusammenhang mit dem Grad der Ölreinigung, muß man, wie es scheint, dadurch erklären, daß Harze und dergleichen Stoffe, die sich leicht zu hochmolekulären festen Körpern oxydieren, eben dadurch die Kohlenwasserstoffe vor der Oxydation schützen; in den gereinigten Ölen aber werden der Oxydation Kohlenwasserstoffe unterlegen und ergeben dabei saure Produkte vom obenbeschriebenen Charakter[2]).

Sehr interessant ist schließlich die Luftoxydation von Erdölprodukten unter Einwirkung von manchen Bakterien. Wie Söhngen[3]) fand, werden auf diese Weise bei 28° pro 1 dm^2 freier Oberfläche $7^1/_2$ mg Kerosin und 4 mg Paraffin in 24 Stunden oxydiert; als Zwischenoxydationsprodukte treten verschiedene Säuren auf, als Endprodukte — Kohlensäure und Wasser. Später gelang es Tausz und Peter[4]) Bakterienarten zu isolieren, unter deren Einwirkung in Erdölen sauerstoffhaltige Asphaltstoffe entstehen; auf diese Weise wurde z. B. ein Erdöl mit 0,3% Hartasphaltgehalt in ein Produkt umgewandelt vom spezifischen Gewicht über 1 und einem Hartasphalt von 5,2%.

Die Luftoxydation des Erdöls und seiner Produkte wird natürlich durch Erhöhung der Temperatur stark beschleunigt, und die meisten Versuche über diesen Prozeß sind daher unter Erhitzung angestellt worden. Bereits im Jahre 1880 fanden Engler und Bock[5]), daß beim längeren Durchblasen von Luft durch heißes entsäuertes Erdöl dieses in ein dickes, teeriges Produkt von stark saurer Reaktion verwandelt wird; gleichzeitig wird viel Kohlensäure und Wasser abdestilliert, und in dem wäßrigen Destillat ließ sich Buttersäure nachweisen; die Oxydation des Rohöls erfuhr eine starke Beschleunigung durch Gegenwart von etwas Atznatron. Auf diese letztere Beobachtung stützte sich dann E. Schaal[1]), um ein Verfahren zur Umwandlung von Erdöldestillaten in seifenbildende Säuren auszuarbeiten; das Destillat soll in Gegenwart von einigen Prozent feingepulverten Ätznatron oder Kalk

---

[1]) Erwähnenswert ist die Beobachtung Digby's (Journ. soc. chem. Ind. II, 33, 1915), daß der Schlamm aus Transformatoröl auch kristallinische ungesättigte Säuren enthält, die im Petroläther unlöslich sind und ein Durchschnittsmolekulargewicht 291 besitzen.

[2]) Ähnliches haben wir oben (S. 34) auch an den Oxydationsprodukten der bis zum verschiedenen Grade gereinigten Kerosine gesehen.

[3]) Chem. Zentralbl. II, 167, 1913. [4]) Petroleum 14, 553.

[5]) Berichte 12, 2186. [6]) D. R. P. 32705; Chemiker-Zeit. 1885, 1520.

unter Sieden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kessel mit Luft oder reinem Sauerstoff behandelt werden; die sich bildenden Säuren verbinden sich mit Alkali zu Seife, die abgeschöpft und durch frisches Alkali ersetzt wird usw. Man kann auch das Öl zusammen mit Ätznatron oder Soda (und ev. auch einem Sauerstoffüberträger, wie z. B. Kupfersulfat) mit gepulvertem Bimstein, Infusorienerde u. dgl. innig zusammenmischen und dann diese halbtrockene poröse Masse unter Erhitzen mit Luft durchblasen. Eine praktische Bedeutung hat übrigens das Schaalsche Verfahren, soviel bekannt, nicht erworben, z. T. wegen seiner relativen Kostspieligkeit, z. T. auch wegen der Minderwertigkeit der erzeugten Produkte.

Gewissermaßen eine Modifikation des Schaalschen Verfahrens stellt dasjenige von Boleg[1]) vor; die Oxydation wird hier in einem Autoklaven mit Druckluft ausgeführt und durch Gegenwart von stark alkalischer Harzseife beschleunigt; die sog. „Boleg-Öle" lassen sich in Wasser lösen. Eine nähere Untersuchung der sich bei der Luftoxydation von Mineralölen unter Druck und in Gegenwart von Sodalösung bildenden Säuren seitens Fischer und Schneider[2]) hat ihre Minderwertigkeit erwiesen: beim mittleren Molekulargewicht gleich 295 sind sie flüssig, nur zu $^2/_3$ im Petroläther löslich und bilden schlecht schäumende Seifen; der im Petroläther unlösliche Rest ist dunkelbraun, klebrig und harzartig (das Ausgangsprodukt war ein reines, also harzfreies amerikanisches Paraffinöl).

Im Zusammenhange mit diesen Arbeiten sei noch der interessanten, leider nicht näher verfolgten, Beobachtung Donaths[3]) bedacht, der bemerkte, daß nach der Luftoxydation eines entsäuerten Erdöls in Gegenwart von Ätznatron bei 120° an den Glaswänden des Kolbens sich beim Abkühlen ein fester, wachsartiger Körper absetzte, der mit überschüssigem Erdöl sofort in Lösung ging; der Haupteffekt der Oxydation war aber Asphaltisierung des Rohöls.

Die Luftoxydation der Erdöldestillate bei höheren Temperaturen ist von Charitschkoff[4]) eingehend untersucht worden. Bei der Oxydation des Kerosins und seiner einzelnen Fraktionen bei 150° in Gegenwart von Alkalien konstatierte er, neben geringeren Mengen gewöhnlicher Naphthensäuren, hauptsächlich die Bildung von Säuren, die von diesen ganz verschieden sind und sich durch folgende Eigenschaften charakterisieren. Das spez. Gewicht ist größer als 1; die Säuren sind in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, C_6H_6 und CS_2 leicht, in Petroläther und Benzin sehr wenig löslich; sie geben die Legalsche Ketonreaktion (Rotfärbung mit Nitroprussidnatrium in Gegenwart von Alkali), reduzieren ammoniakalische Silberlösung, beim Kochen, auch die Fehlingsche Lösung (unter Ausscheidung von Kohle), reagieren aber weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin oder Semikarbazid, werden durch HNO_3 (spez. Gewicht 1,5) nitriert, geben Ester mit Essig-

---

[1]) D. R. P. 122451 und 129480. [2]) Gesam. Abhandl. Kohle 4, 88.
[3]) Chemiker-Zeit. 1892, 590. [4]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1908, 1413 und 1757; 1999, 345; Chemiker-Zeit. 1909, 1165.

säureanhydrid; die alkalischen Salze sind in Wasser löslich, die übrigen nicht; die Kupfersalze unterscheiden sich von den Cu-Salzen der Naphthensäuren durch ihre Unlöslichkeit in Benzin; durch konzentrierte Alkalien werden die Säuren schon in der Kälte unter Ausscheidung von Kohle zersetzt; da sie sich auch sonst unter Harzbildung leicht zersetzen, schlägt Charitschkoff für sie den Namen „Asphaltogensäuren" vor; auch der Name „Polynaphthensäuren" wird in Vorschlag gebracht, da sie nach Charitschkoffs Auffassung durch Oxydation je zweier Moleküle Naphthens gebildet werden. Die Chloranhydride der Säuren zersetzen sich leicht zu Kohlenwasserstoffchlorüren, die ihrerseits unter Abspaltung von Salzsäure in terpenartige Körper übergehen.

Um die Natur der Asphaltogensäuren aufzuklären, hat Charitschkoff auch engere, bestimmten Naphthenen entsprechende Fraktionen der Luftoxydation unterworfen. Leider sind Charitschkoffs quantitative Angaben so mangelhaft und zum Teil einander widersprechend, daß seinen theoretischen Schlußfolgerungen fester Boden ganz fehlt, besonders da weder die chemische Individualität des Ausgangsmaterials, noch viel weniger die der erhaltenen Produkte irgendwie gewährleistet wird. Bei der Behandlung der Fraktion 164 bis 166° (die dem sog. a-Dekanaphthen entsprechen soll) mit Luft während 20 Tage bei 150° in Gegenwart von 0,5% NaOH erhielt Charitschkoff etwa 4% eines sirupartigen Säuregemisches; es ließ sich daraus mit Benzin eine kleine Menge einer einbasischen Naphthensäure extrahieren, und es hinterblieb ein Öl vom spez. Gewicht 1,025, mit 8,42 bis 9,33% H und 74,87 bis 75,00% C und mittlerem Molekulargewicht (kryoskopisch in C_6H_6 bestimmt) 397, was ungefähr der Bruttoformel $C_{24}H_{34}O_4$ entspricht. Indem Charitschkoff diesen Körper als ein chemisches Individuum betrachtet und weiter findet, daß er bei direkter Titration etwa 15% NaOH (= etwa 1,4 Mol.), bei der Rückverseifung seines Essigesters etwa 18% (= etwa 1,7 Mol.) NaOH verbraucht, spricht er ihn als eine einbasische, dreiatomige Säure an. Diese Behauptungen Charitschkoffs scheinen mir, wie gesagt, ganz unbegründet zu sein und sowohl die Natur, wie der Bildungsmechanismus der Asphaltogensäuren der weiteren Aufklärung bedürftig; aus den Angaben Charitschkoffs läßt sich aber der interessante Schluß ziehen, daß die Luftoxydation der niederen Erdöldestillate wenigstens zum Teil ein synthesierender Prozeß ist; ob dieses auch bei den höheren Fraktionen der Fall ist, muß erst noch genauer untersucht werden. Bei der Luftoxydation eines russischen Maschinenöls, spez. Gewicht 0,909, erhielt Charitschkoff etwa 6,5% eines Säuregemisches vom mittlerem Molekulargewicht 404; da die russischen Schmieröle, wie wir oben gesehen haben, mittlere Molekulargewichte von 300 bis 400 haben, scheint es, daß hier keine synthetische Oxydation stattgefunden hat.

Derselben Behandlungsweise — der Luftoxydation in Gegenwart von Alkalien — wurden von Charitschkoff auch andere Klassen der Erdölkohlenwasserstoffe unterworfen. Am leichtesten geht diese Reaktion mit Terpenen vor sich, die unter diesen Bedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur sich schnell oxydieren lassen. Sehr langsam

dagegen verläuft die Luftoxydation von Paraffinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Nach 10 Tage langem Durchleiten von Luft bei 150° durch Paraffin (in Gegenwart von 2% NaOH) erhielt Charitschkoff weniger als 1% Säuren, deren Verhalten von demjenigen der Polynaphthensäuren ganz verschieden war (ein Teil ließ sich aus dem flüssigen Rohgemisch auskristallisieren). Aromatische Kohlenwasserstoffe (Cymol, ps-Cumol und Mesithylen) ergaben kleine Mengen kristallinischer Säuren, wahrscheinlich als Produkte der Oxydation der Seitenketten zu Karboxylen.

Große Aufmerksamkeit ist neuerdings der Luftoxydation speziell von Paraffin geschenkt worden — es entstehen nämlich dabei u. a. wertvolle Fettsäuren, die sich zur Seifenfabrikation sehr gut eignen. Die Oxydation setzt schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen an; so z. B. konnten Ubbelohde und Eisenstein[1]) an einem Paraffin feststellen, daß es nach 72stündigem Erwärmen an der Luft schon bei 100° dunkle Farbe und stechenden Geruch annahm und eine Verseifungszahl gleich 53 aufwies. Ja, nach Siebenbeck[2]) sollen sogar die Abfallaugenemulsionen, die bei der üblichen Reinigung von Paraffin mit Schwefelsäure und Ätznatron unter Luftrührung entstehen, über 10% Fettsäuren in sich enthalten; eine ziemlich bedeutende Oxydation soll also hier schon bei einer Temperatur von etwa 80° vor sich gehen. Daß aber die Anwendung höherer Temperaturen den Oxydationsprozeß beschleunigt, ist selbstverständlich; nach Fischer und Schneider[3]) bewährt sich auch hier die bekannte Van 'tHoffsche Regel, wonach eine Steigung der Temperatur um 10° die Reaktion ungefähr um das Doppelte beschleunigt. Zu hoch darf man allerdings mit der Temperatur nicht gehen, da sonst die hochmolekularen Säuren abgebaut werden; als beste werden hier von verschiedenen Forschern Temperaturen zwischen 120 und 150° angegeben.

Günstig für den Verlauf des Prozesses, soweit seine möglichste Beschleunigung in Frage kommt, sind natürlich der Ersatz von Luft durch reinen Sauerstoff und die Anwendung von Druck. Es scheint aber, daß sich beides auch umgehen läßt, wenn man für einen möglichst innigen Kontakt zwischen Paraffin und Luft sorgt. Solches ist u. a. der Fall, wenn man durch geschmolzenes Paraffin möglichst große Mengen Luft durchbläst; dann soll man selbst mit Abgasen, die nur 1% Sauerstoff enthalten, bei 160° guten Oxydationseffekt bewirken können[4]). Der günstige Einfluß von großen Luftmengen ist aus folgenden Zahlen von Grün und Ulbrich[5]) zu ersehen, die auch sonst den Verlauf des Oxydationsprozesses gut illustrieren (je 100 g Paraffin vom Schmelzpunkt 52° wurden in diesen Versuchen während 12 Stunden bei 160° mit Luft, ohne jeglichen Katalysator, behandelt):

---

[1]) Mitteil. Inst. Textilind. Karlsruhe 1918, 109; auch Ubbelohde und Lauterbach, ibid. 1919, 150. [2]) Petroleum 18, 281.
[3]) Berichte 1929, 922.
[4]) Grün, Ulbrich und Wirth: Berichte 1920, 987.
[5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1923, 125.

Luftmenge Liter pro 1 St.	abdestilliert %	Rückstand: Säure-Z.	Vers.-Z.	unverseifbar %	wasserunlösliche Säuren %	Säure-Z.
150	7,3	28,8	109,1	57,8	36,5	193
300	8,7	44,9	151,4	50,3	42,4	178,5
600	18,5 (?)	54,8	186,5	41,6	47,0	170,2
800	16,0	57,2	209,1	39,5	49,2	182,8
1000	19,2	62,6	212,8	37,8	48,1	180,8
1200	19,4	67,5	214	23,8	61,7	189,6

Die Luftoxydation von Paraffin soll sich, infolge eines besseren Kontaktes, auch dadurch stark beschleunigen lassen, daß man das Paraffin in emulsionierten Zustand bringt, indem man es z. B. in Gegenwart von Wachs und Natronlauge oder auch von Sulfofettsäuren oxydiert[1]).

Eine große Meinungsverschiedenheit liegt noch über die Bedeutung von Katalysatoren bei der Luftoxydation von Paraffin vor. Nach Kelber[2]) läßt sich fein verteiltes Paraffin durch Sauerstoff bei 140 bis 150° in Gegenwart von Manganoxyden schon in 4 bis 5 Stunden völlig oxydieren. Sehr gute Resultate haben auch Ubbelohde und Eisenstein (l. c.) mit Zusatz von 1% Manganstearat erzielt[3]): nach 12stündiger Behandlung mit feuchtem Sauerstoff bei 120 bis 135° erhielten sie aus dem Paraffin ein nahezu farbloses Produkt mit einem Gehalt von nur 18 bis 20% Unverseifbaren; das Produkt besaß einen angenehmen, an Kokosöl erinnernden Geruch, hatte eine Verseifungszahl 200 und ergab bei Verseifung gut schäumende Seifen. Fischer und Schneider[4]) haben einen günstigen Einfluß der Oxyde von Kupfer, Mangan und Eisen beobachtet; auch fanden sie, als sie unter sonst ganz gleichen Bedingungen Paraffin ohne Druck bei 140° oxydierten, eine Ausbeute an Fettsäuren gleich 65% im eisernen Gefäß und nur 2 bis 3% im Glas. Dagegen behaupten Grün und seine Mitarbeiter (l. c.), daß Katalysatore bei der Oxydation von Paraffin ganz unnütz, ja manche darunter (wie Metalloxyde, alkalisch reagierende Salze, Kohle, Bleicherde) direkt schädlich seien. Auch konnte Löffl[5]) mit Oxyden und Salzen von Blei, Mangan und anderen sauerstoffübertragenden Metallen keinen oder nur wenig Erfolg erzielen. Solche Widersprüche werden sich wohl durch sonst verschiedene Versuchsbedingungen erklären lassen.

Größere Übereinstimmung läßt sich dagegen betreffend den günstigen Einfluß von Wasserdampf auf den Oxydationsprozeß feststellen, obwohl auch hier verschiedene Angaben über den einzuhaltenden Wassergehalt vorliegen: dieser soll nach Grün (l. c.) 0,004 g pro 1 l nicht überschreiten, während Ubbelohde den optimalen Gehalt mit 2½% Wasserdampf angibt.

Höchst interessant ist die Zusammensetzung des bei der Luftoxy-

---

[1]) Schrauth und Friesenhahn: Chemiker-Zeit. 1921, 177.
[2]) Berichte 1920, 66.
[3]) Noch energischer wirkt Kobaltpalmitat.
[4]) Ges. Abhandl. Kohle 4, 68ff.
[5]) Chemiker-Zeit. 1920, 561.

dation von Paraffin entstehenden Rohgemisches. Es enthält nämlich stets, neben höheren Fettsäuren, deren Anhydride und Ester, Oxysäuren, Laktone und Estolide, Wachsalkohole, Aldehyde, auch ungesättigte Säuren[1]) usw.; ein Teil des Paraffins geht in flüchtige Stoffe — Säuren u. a. — über. Wie alle diese Verbindungen entstehen, läßt sich noch gar nicht sagen; die von einigen Autoren ausgesprochene Vermutung, daß eine Spaltung von Paraffinen, unter Bildung von ungesättigten, leicht oxydierbaren Spaltstücken, der Oxydation vorangehe, ist kaum so allgemein anzunehmen; denn die Oxydation von Paraffin geht schneller vor sich, als seine Spaltung bei entsprechenden, nicht allzu hohen Temperaturen; und da die letztere Reaktion keine umkehrbare ist, kann sie auch durch sofortige Weiteroxydation der Spaltprodukte nicht beschleunigt werden. Es ist übrigens zu bemerken, daß die Angaben verschiedener Forscher über die nähere Zusammensetzung der Oxydationsprodukte nicht immer unter sich übereinstimmen. So z. B. gehörten alle von Fischer und Schneider (l. c.) isolierten Fettsäuren zu den ungeraden, nämlich $C_{13}H_{26}O_1$, $C_{15}H_{30}O_2$, $C_{17}H_{34}O_2$ und $C_{19}H_{38}O_2$, während Kelber hauptsächlich Säuren mit gerader Zahl Kohlenstoffatome erhielt. Sehr interessant ist der Befund Kelbers, daß sich aus Paraffin auch hohere Fettsäuren (von C_{16} bis C_{22})[2]) mit verzweigten Ketten bilden: würde ja dieses für das Vorhandensein von Isoparaffinen im Destillatparaffin sprechen.

Da verschiedene oben aufgezählte nicht sauren Reaktionsprodukte bei der Seifenfabrikation — für welche ja in erster Linie der Oxydationsprozeß von Paraffin von Bedeutung wäre — sehr schädlich wirken, so muß man ihre Bildung möglichst zu vermeiden suchen. Auch ist zu beachten, das die sich hier bildenden Fettsäurerester sich nur sehr schwer verseifen lassen; um ihrer Bildung von vornherein vorzubeugen, führen Fischer und Schneider den Oxydationsprozeß in Gegenwart von Soda aus, wobei natürlich die Säuren in Seifen übergehen, noch bevor sie sich zu esterifizieren Zeit haben.

Was die hier zu erzielenden Ausbeuten betrifft, so hat Kelber, durch 5stündige Oxydation bei 140 bis 150° mit Mangankatalysator, über 90% Fettsäuren, frei und in Form von Estern, erhalten. Die gleiche Ausbeute fanden Fischer und Schneider bei der Oxydation von Paraffin in Gegenwart von schwacher Sodalösung unter Druck bei 170°. Da das Rohoxydationsprodukt stets auch unverseifbare Bestandteile enthält, so ist die Bruttoausbeute natürlich größer und beträgt gewöhnlich über 100%.

Versuche, dieselbe Aufgabe — die Oxydation von Paraffin zu seifenbildenden Fettsäuren — auf Umwegen zu erzielen, sollen noch weiter erwähnt werden.

Auf eine sehr interessante, aber bis jetzt noch ganz unaufgeklärte Erscheinung stoßen wir bei langsamer Oxydation der Mineralöle durch

[1]) Löffl hat (l. c.) an den unverseifbaren Bestandteilen Jodzahlen bis 7,0, an höheren Fettsäuren sogar bis 20 feststellen können.

[2]) Eine von Ubbelohde (l. c.) erhaltene Fettsäurefraktion hatte sogar ein mittleres Mol.-Gew. = 371, was dem mittleren Gehalt von C_{25} entspricht.

Luft nach Kißlings Verfahren[1]). Dieses für vergleichende Bewertung verschiedener Schmieröle vorgeschlagene Verfahren besteht darin, daß das zu untersuchende Öl in einem Erlenmeyerkolben bei freiem Luftzutritt einem längeren Erhitzen bei 120 bis 150° unterworfen wird. Man erhält dabei als Oxydationsprodukte zweierlei Stoffe: erstens „teerige" Säuren, die aus dem Öl mittels alkoholischer Alkalilösung extrahiert werden können; zweitens „Koks" (richtiger Pech), welches beim Lösen des oxydierten Öles in Benzol ungelöst zurückbleibt. Die Menge dieser sich beim Erhitzen bildenden Körper verringert sich im allgemeinen mit dem Grad der Ölreinigung; so erhielt Kißling bei der Oxydation eines amerikanischen Spindelöldestillats 0,696% Teersäuren; aus demselben Destillat jedoch, nach Reinigung mit Schwefelsäure — nur 0,144%. Doch später erwies sich, daß sehr gut gereinigte, d. h. vollständig oder beinahe vollständig entfärbte Öle bei der Oxydation nach Kißlings Methode nicht weniger, sondern umgekehrt, bedeutend mehr Teersäuren ergeben als Öle vom gewöhnlichen Reinigungsgrad. So erhielten Schwarz und Marcusson[2]) aus einem nahezu vollständig entfärbten Turbinenöl bei 120° bis 1,05%, bei 150° bis 2,1% Teersäuren, während ein anderes, wie gewöhnlich gereinigtes Öl unter gleichen Bedingungen nicht mehr als 0,84% bildete. Zwar schied das entfärbte Öl gar kein „Koks" ab, während sich in gewöhnlichen Ölen, neben Teersäuren, und sogar in größeren Mengen, auch Koks bildete (vgl. oben erwähnte ähnliche Resultate von Brauen); aber die Mengen der aus dem entfärbten Öl gewonnenen Teersäuren allein betrugen in einigen Fällen mehr als die Säuren und Koks aus den schlechter gereinigten Ölen zusammengenommen. Wir haben somit eine paradoxale Tatsache vor uns, daß unter gewissen Bedingungen eine zu vollständige Reinigung die Qualität des Öles verschlechtert, indem das Öl dadurch leichter oxydierbar wird.

Ganz anders verläuft die Oxydation der Erdölkohlenwasserstoffe durch Luft bei noch höheren Temperaturen. Schulz[3]) beschreibt folgenden Versuch: er ließ Luft durch eine Retorte streichen, in welcher Paraffin bei 300 bis 310° erhitzt wurde; im ersten Moment fand ein Aufflammen statt, dann füllte sich die Retorte mit weißen Dämpfen; diese wurden im Wasser aufgefangen, und aus dem Kondensat folgende Produkte ausgeschieden: 1. 35% Öl, das Säuregrad 0,76% SO_3 hatte, bei 19,5° erstarrte und momentan etwa 50% Brom entfärbte; 2. 14% wasserlöslicher Säuren, die einen scharfen Geruch von Naphthensäuren hatten und mit Kupfervitriol die sog. Charitschkowsche Reaktion zeigten (über diese Reaktion siehe Naphtensäuren); 3. etwa 34% wasserlöslicher Aldehyde. Auf ähnliche Weise verlief die Oxydation durch Luft des sog. Gasöls bei 290° und höher; aus 600 g Öl erhielt Schulz 19 g zwischen 63° und 70° siedender Aldehyde. Auch Schreyers und Kragens[4]) Versuche sind beachtenswert. Sie ließen während 24 bis 30 Stunden trockne Luft durch schwach siedendes

[1]) Chemiker-Zeit. 1906, 232. [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, 385.
[3]) Chem. Rev. 1912, Nr. 12; 1913, Nr. 1. [4]) Petroleum 11, 521.

galizisches Kerosin strömen, unter Zufügen von gepulvertem Ätznatron und ein paar Tropfen Quecksilber. Das Sieden wurde so reguliert, daß durch den Kühler nur das sich bei Oxydation bildende Wasser entwich, dessen Gegenwart der Reaktion schaden konnte. Die Flüssigkeit, die zuerst eine dunkelrote Farbe angenommen hatte, wurde zuletzt zitronengelb. Nach der Ausscheidung der sich in Menge von 1 bis $1^1/_2$% gebildeten Säuren durch Alkali wurde aus dem Reaktionsprodukt mittelst 75 bis 80%igem Alkohol ein gelbes dickes Öl extrahiert, welches einen angenehmen Geruch, spez. Gew. 0,8608, Siedepunkt 233 bis 234° hatte und sich in gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löste. Dieses Öl enthielt 4,68% Sauerstoff, 85,1% C und 10,52% H, entfärbte momentan $KMnO_4$, löste sich in Schwefelsäure vollständig auf und besaß eine Jodzahl = 31,52 und Acetylzahl = 110; letzterer Umstand, im Zusammenhang damit, daß dieser neue Körper keinen Phenolcharakter trägt und keine Carbonylgruppe enthält, veranlaßt die Autoren zu dem Schlusse, daß man es hier wahrscheinlich mit einem Alkohol zu tun hat, und zwar einem tertiären, da er die Reaktion von Hell-Urich zeigt.

Die Oxydation der gesättigten und Naphthenkohlenwasserstoffe durch Luft kann auch unter gewissen Bedingungen, statt sauerstoffhaltiger Körper, zur Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe führen, wobei natürlich der Wasserstoff in Form von Wasser abgespaltet werden muß. So erhielt Stepsky[1]) beim Durchlassen einer Mischung von Pentan und Luft über schwachglühendem Platin, neben CO_2, CO, CH_2O u. dgl., auch Amylen, aus Hexan—Hexylen. Auf ähnliche Weise hat in letzter Zeit Gruszkewicz durch Dehydrogenisation der Erdöldestillate ungesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten und hat sie auf dem Wege der Polymerisation in künstliches Firniß, das er „Resinol" nannte, verwandelt.

Die bereits erwähnte Asphaltisierung des Erdöls bei seiner Oxydation mit Luftsauerstoff hat eine große Bedeutung für die Herstellung von künstlichem Asphalt aus Erdöl erlangt. Das erste diesbezügliche Verfahren wurde von Mabery und Byerley[2]) ausgearbeitet. Durch 4 bis 5tägige Behandlung eines schweren (spez. Gew. etwa 0,93) Ohioölrückstandes mit Luft zuerst bei etwa 230°, dann bei etwa 340° C erhielten sie, je nach der Wirkungsdauer, vier verschiedene asphaltartige Produkte von folgenden Eigenschaften:

	% C	% H	% S	% N	% O	Spez. Gew. bei 20°	Ver. flüssigt sich bei	Bromzahl
Asphalt	86,22	10,91	0,30	0,18	2,39	0,9560	25°	14,18
roofing Asphalt	86,48	10,33	0,40	0,61	2,18	1,00	135°	14,93
paving Asphalt	86,90	10,20	0,39	0,63	1,88		165°	14,40
Byerlite	87,44	9,31	0,41	0,64	2,20	1,04	260°	18,93

Das härteste von diesen Produkten, Byerlite, ist in Schwefelkohlenstoff ganz, in Ligroin (Siedepunkt 75 bis 110°) zu 62,45% löslich und ist in seinem ganzen Charakter dem natürlichen Bitumen

[1]) Monatshefte f. Chem. 23, 773, 1902. [2]) Americ. chem. journ. 1896, 141.

„Gilsonite" sehr ähnlich. Wenn man die elementare Zusammensetzung dieser künstlichen Asphalte genauer betrachtet, so fällt es vor allem auf, daß der Sauerstoffgehalt aller vier, in ihrem sonstigen Verhalten doch so verschiedenen Produkte ziemlich derselbe ist, d. h. daß bei der fortschreitenden Oxydation keine Anreicherung des Asphalts an Sauerstoff stattfindet; der Oxydationsprozeß verläuft somit hier wesentlich anders als bei der Luftbehandlung der Destillate, wo uns als Haupteffekt stets eine Bildung von Säuren entgegentritt[1]). Beachtenswert ist weiter das Steigen der Bromzahl in der letzten Phase der Oxydation, was natürlich auf Neubildung von Doppelbindungen hinweist; daraus ist der Schluß zu ziehen, daß die Oxydation wenigstens zum Teil nach dem Schema, auf welches Höfer aufmerksam gemacht hat, verläuft, nämlich:

$$>CH-CH< + O = H_2O + >C = C<^{2)}$$

Im Anfange des Prozesses bleibt dagegen die Bromzahl ziemlich konstant, und es ist hier wohl das Oxydationsschema:

$$RH + HR' + O = H_2O + RR'$$

anzunehmen.

Die ganz enorme Zunahme an Konsistenz und Härte bei der Bildung der Kunstasphalte aus Rohölrückständen läßt es als wahrscheinlich erscheinen, daß hier auch eine Polymerisierung stattfindet; leider haben Mabery und Byerley keine Angaben über Molekulargrößen gemacht. Während der Oxydation wurde, neben Wasserbildung, auch Entwicklung von schwefliger, bzw. Schwefelsäure beobachtet; ein Teil von Schwefel war aber im Asphalt zurückgehalten, und zwar blieb sein Verhältnis zur Summe von C und H ziemlich unverändert, was darauf hinweist, daß der Schwefel nicht aus dem intakten organischen Molekül wegoxydiert, sondern zusammen mit dem ganzen Molekül

---

[1]) Dieser Unterschied läßt sich höchstwahrscheinlich dadurch erklären, daß in den Erdölen und Rückständen, welche an Harzstoffen bereits reich sind, Oxydationsprozesse gegenüber der Polymerisation zurücktreten. Übrigens zeigen spätere Untersuchungen Marcussons (Chemiker-Zeit. 1914, 813), daß künstliche Erdölasphalte auch einige Prozent (bis 3,4) Säuren enthalten, die Säurezahl etwa 100 besitzen und den Asphaltogensäuren Charitschkoffs nahe stehen; diese Säuren sind aber in Erdölasphalten nicht im freien Zustande, sondern wahrscheinlich in Form von inneren Anhydriden (z. B. Laktonen) enthalten; die Erdölasphalte zeigen daher, bei sehr kleinem Säuregrad (nicht über 0,2%), ziemlich bedeutende Verseifungszahlen (bis 13,5). Die Säuren, die durch Verseifung eines aus dem Texasschen Erdöl hergestellten Asphalts gewonnen wurden, hatten folgende Eigenschaften: in Benzin fast unlöslich; Schwefelgehalt bis 1,2%; Säurezahl bis 89,3; Verseifungszahl bis 147 (also Säuren stark anhydrisiert), Jodzahl bis 17,3.

[2]) Es ist höchst wahrscheinlich, daß auch die langsame Luftoxydation und Asphaltisierung der Erdöle bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil nach diesem Schema verläuft; so z. B. fand Graefe (Petroleum 2, 278) bei einem Elsässer Rohöl die Jodzahl 8,1, bei dem aus diesem Rohöl mit Alkoholäther gefällten Asphalt Jodzahl 30,9, also eine sehr bedeutende Zunahme von Doppelbindungen, was doch unmöglich wäre, wenn die Asphaltisierung durch Polymerisation oder Anlagerung von Sauerstoff hervorgerufen worden wäre.

verbrannt wurde. Schließlich sei noch auf die prozentualisch sehr starke Zunahme von Stickstoff im Laufe der Oxydation aufmerksam gemacht, die auf eine Fixierung des Luftstickstoffes hinzuweisen scheint[1]).

Die Oxydation der Erdölkohlenwasserstoffe durch Luftsauerstoff stellt einen exothermischen Prozeß vor. Diesen Umstand hat sich die „Soc. Anon. des Combustibles" auf sinnreiche Weise zu Nutzen gemacht[2]), indem sie das in Asphalt umzuwandelnde Rohprodukt nur bis etwa 200° erhitzt und dann die Außenfeuerung abstellt; die Wärme, die nun beim Durchblasen von Luft entbunden wird, genügt, um den Prozeß weiter im Gange zu halten; und zwar findet dabei, je nach der Intensität der Luftblasen, entweder nur Asphaltisierung oder gleichzeitig auch Abtreiben von oxydierten Öldestillaten statt.

Die Oxydierbarkeit der Erdölkohlenwasserstoffe durch den Luftsauerstoff kann auch bei der Destillation der Erdöle eine gewisse Rolle spielen. Wie leicht solche Oxydation vor sich geht, zeigen die Versuche Lissenkos[3]), der fand, daß bei der Destillation eines ganz neutralen Kerosins sowohl sauer reagierendes Destillat, wie auch ein saurer Rückstand erhalten werden; daß aber die saure Reaktion hier das Resultat einer Oxydation und nicht irgendeiner Spaltung von sauerstoffhaltigen Körpern war, bewies der Umstand, daß die Erscheinung bei der Destillation im Kohlensäurestrom ausblieb. Bei der Destillation von Erdöl und Erdölprodukten in Luft-, und in noch höherem Maße in Sauerstoffstrom erhielt Zaloziecki[4]) reichliche Mengen sauren Wassers, das u. a. Essigsäure enthielt und stechend nach Fettsäuren roch; im Kühlrohr setzte sich eine dunkle zähe Substanz ab; in Destillaten wurden neben Karbonsäuren auch solche gefunden, die auf Methylorange sauer reagierten, also wahrscheinlich Sulfosäuren.

Die in unserem Laboratorium von A. Berson angestellten und leider nicht ganz zu Ende geführten Versuche über den Einfluß von Luft bei der Destillation von Erdölrückständen (Mazut) ergaben folgendes:

	Destill. im Luftstrom	mit Dampf
Farbe des Destillats	orange-rot	gelb
Säuregrad des Destillats % SO_3 . . .	0,30	0,18
Einwirkung von NaOH bei 70° . . .	starke Emulsion	keine Emulsion
Verlust bei Reinigung mit 5% H_2SO_4	12,5%	6,5%
Farbe nach Neutralisation	rot	gelb
Spez. Gew. nach Neutralisation . . .	0,8788	0,8652
Viskosität nach Neutralisation E_{20} . .	3,26	1,81
Säuregrad des Rückstandes	0,122	0,14
Harzgehalt des Rückstandes (mit H_2SO_4 bestimmt)	108%	56%

[1]) Auf die Möglichkeit einer Fixierung des Stickstoffs durch Erdöl hat auch Adiassiewitsch hingewiesen (Zap. Rus. Tech. Ges. 1895): beim Einblasen von N in Ölgoudron bei 150 bis 200°, unter gleichzeitiger Einwirkung elektrischer Entladung, hat er weiche und harte Asphalte erhalten, die beim Erhitzen ziemlich viel NH_3 entwickelten.

[2]) Franz. Priv. 349214. [3]) Trudi Bakuer Techn. Ges. 1893, Nr. 2.

[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 416.

Zu den Oxydationsprozessen gehört auch die „Selbstentzündung" von Erdölprodukten, denn das Brennen ist ja nichts anderes als eine energische und sehr rasche Oxydation, die von intensiver Ausscheidung von Wärme und Licht begleitet wird. Bei gewöhnlicher Temperatur oder bei mäßiger Erwärmung geht die Oxydation der Erdölprodukte nicht intensiv und schnell genug vor sich, um in Selbstentflammung überzugehen; aber bei hohen Temperaturen beschleunigt sich, gleich allen chemischen Reaktionen, der Oxydationsprozeß in solch hohem Grade, daß sich das Mineralöl „von selbst", d. h. ohne Herannahen jeglicher Flamme von außen, entzündet. Der Untersuchung der Selbstentzündung von Erdöl und verwandter Produkte sind die Arbeiten von Holm[1]), Moore[2]), Constam und Schlaepfer[3]) gewidmet. Die Ergebnisse lassen sich im allgemeinen zu folgenden Regelmäßigkeiten zusammenfassen: die gesättigten Kohlenwasserstoffe entzünden sich bei höheren Temperaturen, als die ungesättigten mit Doppelbindungen; noch bedeutend höher liegt die Temperatur der Selbstentzündung bei aromatischen Kohlenwasserstoffen; die hochsiedenden Fraktionen entzünden sich bei niederen Temperaturen als die niedrigsiedenden; als Beispiel will ich einige Zahlen aus Holms Versuchen anführen:

	t° der Selbstentzündung in der Luft
Benzin	415° bis 460°
Maschinenöl.	380° „ 410°
Benzol	520°

Im Sauerstoff geht, dank der energischeren Oxydation, die Selbstentzündung viel früher vor sich als in der Luft (der Unterschied macht 100° und mehr aus). Es ist anzunehmen, daß auch die Druckzunahme die Temperatur der Selbstentzündung in der Luft bedeutend herabsetzt; eben dank diesem Umstande kommen zuweilen Explosionen in den Kompressoren vor; aus diesem Grunde müßten diejenigen Öle, welche für das Schmieren von Hochdruckkompressoren bestimmt sind, vorher sehr genau auf die Temperatur ihrer Selbstentzündbarkeit untersucht werden. Die eben erwähnte Abhängigkeit der Selbstentzündungstemperatur von der Siedetemperatur steht natürlich im Zusammenhang damit, daß die hochmolekulären Verbindungen im allgemeinen leichter reagieren und sich auch leichter oxydieren als die niedrigmolekulären.

In einem folgenden Kapitel werden wir zwei physikalische Konstanten näher kennen lernen, die für die Charakteristik von Erdölprodukten sehr wichtig sind: der Flamm- und der Entzündungspunkt; unter diesen Punkten versteht man diejenigen Temperaturen, bei denen unter ganz bestimmten Bedingungen sich die Dämpfe (Flammpunkt) oder die Flüssigkeit (Entzündungspunkt) beim Annähern einer Flamme selbst entzünden. Wie wir weiter sehen werden, liegen diese Punkte um so niedriger, je niedriger der Siedebeginn des gegebenen Produktes ist.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, 273. [2]) Journ. of soc. chem. Ind. 1917, 109.
[3]) Zeitschr. d. Ver. deut. Ing. 1913, 1489 ff.

Auf diese Weise stehen die Temperaturen der Selbstentzündung der Erdölprodukte im umgekehrten Verhältnis zu den Flamm- und Entzündungspunkten; ich mache darauf besonders aufmerksam, weil dies Verhältnis fürs erste merkwürdig erscheinen könnte und tatsächlich oft bezweifelt wird. Solche Selbstentzündungen aber sind oft Ursache von Explosionen und Feuersbrünsten. So hat man in der Praxis oft Fälle gesehen, wo sich sogenannter Ölgoudron (d. h. der Rückstand nach dem Abdestillieren von Benzin, Kerosin und Schmierölen) von selbst entzündete, als es aus dem noch heißen Kessel bei einer Temperatur von etwa 400° herausgelassen wurde. Die Selbstentzündung mit Explosion kann auch geschehen, falls man Luft in den Destillierkessel, in welchem noch heißes Öl oder heiße Öldämpfe sich befinden, hineinläßt[1]). Mit solchen Möglichkeiten muß man um so mehr rechnen, da die Entzündungstemperatur durch Gegenwart von Katalysatoren bedeutend erniedrigt wird; solche katalytische Wirkung können Kohle, Hammerschlag u. dgl. ausüben. So tritt die Selbstentzündung des Öles beim Eindampfen zwecks Aschenbestimmung schon bei 300° bis 320° ein, falls sich auf der Platinschale, in der das Öl abgedampft wird, Ruß abgesetzt hat.

Ein interessanter Fall der Selbstentzündung wird von Kissling beschrieben[2]). Nach Beendigung der Destillation eines Paraffinöles, in dem Moment, da der Deckel des Kesseldoms geöffnet wurde, zeigten sich in demselben eine Menge Funken. Der Kesseldom wurde geschlossen, aber das Glimmen im Kessel dauerte noch zwei Tage fort, augenscheinlich dank der Diffusion von Luft durch den Kühler in den Kessel. Bei näherer Untersuchung fand man an den inneren Wänden des Kessels, in der Nähe des Kesseldoms Rückstände von Hammerschlag und Schwefeleisen, die mehr oder weniger mit Öl durchtränkt waren, aber einige darunter auch ganz trockene; diese letzteren fingen an der Luft an zu glimmen. Als pyrophorischer Körper diente hier, wie es scheint, das Schwefeleisen, denn als das Glimmen aufhörte, kamen gerade in denjenigen Stellen, wo es stattfand, rotbraune Flecke von Eisenoxyd zum Vorschein. Über explosive Selbstentzündung der Erdölprodukte, unter Einwirkung von pyrophorischen Verbindungen, berichten auch Kraemer[3]) und Zaloziecki[4]).

Bevor ich nun diesen Paragraph schließe, will ich noch einige Worte über die von Engler[5]) aufgestellte Theorie der Luftoxydation (oder, wie diese gewöhnlich genannt wird, der Autoxydation) sagen. Das Wesentliche dieser Theorie besteht in der Annahme, daß „der Sauerstoff als ungesättigtes Molekül auftritt und als solches sich an die zu oxydierenden additionsfähigen Körper anlagert. Hieraus folgt,

---

[1]) Interessant ist eine hierher gehörende Beobachtung Maberys (Proc. of the nat. acad. of science 37, 568): Beim Einlassen von Luft in einen Kolben mit heißem pennsylvanischen Erdöl füllte sich dieser nur mit dunkeln Dämpfen; mit dem Bakuschen Erdöl dagegen fand unter denselben Bedingungen eine heftige Explosion statt. [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 197.

[3]) Chem. Ind. 1912, 166. [4]) Naphtha 1900.

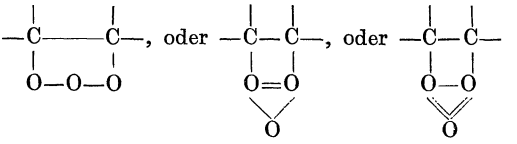
[5]) Engler und Weißberg, Kritische Studien über die Autoxydation 1904.

daß nur solche Stoffe Autoxydation zeigen, die additionsfähig sind oder doch unter bestimmten Bedingungen die Bildung additionsfähiger Systeme herbeiführen und darbieten. Der eigentliche Autoxydationsprozeß ist sonach ein solcher, bei dem molekularer Sauerstoff sich an einen anderen Körper anlagert. Dabei bilden sich superoxydartige Verbindungen, die den Sauerstoff auch als Atompaare, also molekular gebunden enthalten".

Es müssen nun zwei Arten der Autoxydation — direkte und indirekte — unterschieden werden. Im ersten Falle, wo man es mit einem additionsfähigen Körper zu tun hat, lagert sich der molekulare Sauerstoff an diesen, unter Bildung einer superoxydartigen Verbindung, an. Ist aber der der Autoxydation ausgesetzte Körper gesättigt und nicht additionsfähig, so vermag er nicht den Sauerstoff direkt an sich zu binden; die Oxydation geht vielmehr in solchen Fällen so vor sich, daß der betreffende Körper zwei Wasserstoffatome von sich abspaltet, die mit dem molekularen Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd zusammentreten. Für beide Arten der Autoxydation hat Engler, in Gemeinschaft mit seinen Schülern, zahlreiche Belege gefunden; es sind einerseits superoxydartige Verbindungen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Amylen, Hexylen, Terpentinöl usw.) in Form von ätherisch-kampferartig riechenden Sirupen erhalten worden; andererseits ist in zahlreichen Fällen der Autoxydation von gesättigten Verbindungen das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd direkt nachgewiesen worden.

Beiderlei Vorgänge treten zweifellos auch bei der Autoxydation von Erdölen und Erdölprodukten auf. So hat Charitschkoff[1]) die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Luftoxydation von Erdöldestillaten bei gewöhnlicher Temperatur festgestellt. Es ist aber nicht zu vergessen, daß die Englersche Theorie nur den primären Vorgang der Autoxydation aufdeckt; die weiteren Umwandlungen der superoxydartigen Verbindungen, bzw. der nach der Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen zurückbleibenden Reste müssen aber für jeden konkreten Fall einzeln studiert werden, und in dieser Richtung ist bisher überhaupt wenig, auf unserem Gebiete noch gar nichts getan worden.

Ozon. Die besonders von Harries und Molinari mit ihren Mitarbeitern durchgeführten Untersuchungen über die Einwirkung von Ozon auf verschiedene Kohlenwasserstoffe haben zu dem sehr interessanten Ergebnis geführt, daß sowohl echte Doppelbildungen, wie auch solche der Art der in den Benzolkohlenwasserstoffen enthaltenen, je ein Molekül Ozon zu addieren vermögen; die durch solche glatte Addition gebildeten Verbindungen, sog. „Ozonide", der allgemeinen Formel:



[1]) Nephtjanoje Djelo 1911, Nr. 8.

sind mehr oder weniger unbeständige, zum Teil leicht explodierende Körper und erheischen daher zu ihrer Darstellung gewisser Vorsicht, vor allem niedriger Temperatur und Abwesenheit von Feuchtigkeit, da sie im allgemeinen in Gegenwart von Wasser an der Stelle der früheren Doppelbindung eine Spaltung und Oxydation erleiden. Eine Untersuchung der Einwirkung von Ozon speziell auf einige Erdöldestillate verdanken wir Molinari und Fenaroli[1]). Durch die Einwirkung des Ozons bei 8 bis 10° auf zwischen 135 bis 290° siedende Kernfraktion des russischen Kerosins erhielten sie etwa 12%, aus der Fraktion 295 bis 300° etwa 32% eines Ozonids in Form von gelblichen Flocken, die sich in Äther, Chloroform und Benzol auflösen und auf Zusatz von Petroläther unverändert wieder ausfallen. Das Ozonid löst sich zum Teil auch in wässerigen Alkalien unter Braunfärbung und Entwicklung eines terpenartigen Geruches. In der Kälte läßt es sich einige Tage unzersetzt aufbewahren; bei 20° zersetzt es sich schon in wenigen Minuten, bei 35 bis 50° geht es in eine weiche, rotgefärbte Substanz über, die sich ihrerseits bei 105° in eine harzige Masse verwandelt. Elementaranalyse und Molekulargewicht des Ozonids entsprechen der Formel $C_{17}H_{20}O_6$, so daß es sich nach der Meinung der Autoren vom Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{20}$ mit zwei Doppelbindungen ableiten läßt. Dasselbe Ozonid wurde auch aus der zwischen 275° und 300° (bei 35 mm Vakuum) siedenden Fraktion eines rumänischen Erdöls erhalten, und zwar mit einer Ausbeute von 80%[2]). Ein italienisches Petroleum von Velleja ergab dagegen ein Ozonid $C_{15}H_{16}O_6$, dem ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{16}$ derselben Reihe C_nH_{2n-14} zugrunde liegen soll. Die von Molinari und Fenaroli auf Grund der Ozonidbildung angenommene Vorexistenz von Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n-14} in Kerosinfraktionen muß übrigens bis auf weiteres stark angezweifelt werden; dem Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{20}$ entspricht der Gehalt von nur 8,9% H; wenn man aber sich vergegenwärtigt, daß selbst ein schweres russisches Zylinderöl nach der Analyse von Engler und Halmai 12,7% H enthielt, so wird man kaum das Vorhandensein von so großen Mengen $C_{17}H_{20}$ in Kerosinfraktionen als wahrscheinlich bezeichnen dürfen; viel eher wäre hier an eine gleichzeitig mit der Ozonidbildung stattgefundene Oxydation zu denken[3]).

Ozonide von etwas anderen Eigenschaften hat Bushong[4]) aus der 296 bis 298° siedenden Fraktion des Oklahoma-Kerosins gewonnen. Nach fünftägiger Ozonisierung waren 10% eines Ozonids ausgeschieden, von ziegelroter Farbe, nur zum Teil in wasserfreiem Äther löslich. Beim Abdampfen der ätherischen Lösung hinterblieb das Ozonid in Form

---

[1]) Berichte 1908, 3704.

[2]) Übrigens entsprechen die von den Autoren angegebenen Zahlen für den Wasserstoffgehalt: 6,43 bis 6,81% in den russischen Ozoniden und 6,85% im rumänischen, viel besser der Formel $C_{17}H_{22}O_6$ (für $C_{17}H_{20}O_6$ ber. 6,25% H, für $C_{17}H_{22}O_6 = 6{,}83\%$).

[3]) Übrigens haben die italienischen Forscher selbst zum Schluß des Ozonierungsprozesses die Bildung von CO_2 und anderer Säuren festgestellt.

[4]) Journ. of ind. eng. chem. 1914, 888.

eines roten Syrups, welcher langsam zu einem festen Harze erstarrte; die Zusammensetzung des Ozonids entsprach, wie bei den italienischen Autoren, der Formel $C_{17}H_{20}O_6$.

Nach Koetschau[1]) werden bei der Ozonbehandlung der Erdölprodukte auch lösliche Oxydationsprodukte („Ozonide zweiter Ordnung") vom Ozonidencharakter gebildet. Bei sehr langer Wirkungsdauer greift Ozon auch die fertigen Ozonide an, wobei letztere heller werden und sich zum Teil in Öl auflösen. Beim Ozonieren der Weißöle findet keine Abscheidung von Ozoniden statt, wohl aber eine starke Zunahme der Viskosität und Bildung großer Mengen alkohollöslicher Bestandteile; so z. B. ließen sich aus einem russischen Weißöl, nach Aufnahme von 5,5% O_3, mit Alkohol 40% ausziehen; nach Verdunsten von Alkohol hinterblieb ein glasklarer Syrup, der sich wie ein Ozonid verhielt, aber in Petroläther fast vollständig löslich war. Interessant ist es, daß bei der Behandlung mancher Öle mit Ozon ein starker Vanillegeruch wahrnehmbar wird, was auf die Bildung von aromatischen Oxyaldehyden hinweist.

Beim Kochen der ozonisierten Öle mit Wasser werden Ozonide unter Bildung von Säuren gespalten. Der dadurch zum Vorschein kommende Säuregrad kann in manchen Fällen gut zur Betriebskontrolle des Reinigungsprozesses dienen; so z. B. erhielt Kötschau folgende Zahlen bei fortschreitender Reinigung eines Transformatorenöls;

Öl	Spaltungssäurenzahl Dauer der Ozonisierung 2 Stunden	5 Stunden
Destillat	8,06 „	24,78 „
Raffinat	6,43 „	13,2 „
Transformatoröl . . .	3,92 „	9,19 „

Auch Paraffinkohlenwasserstoffe lassen sich durch Ozon oxydieren: nach 24-stündiger Ozonisierung einer Lösung von Ozokerit in $C_2H_2Cl_4$ bei 50 bis 60° erhielten Fischer und Schneider[2]) etwa 52% wasserunlöslicher Fettsäuren; ein Braunkohlenparaffin ergab bei gleicher Behandlung etwa 10% Säuren. Nach Tausz[3]) werden die Grenzkohlenwasserstoffe in Gegenwart von aromatischen schon bei gewöhnlicher Temperatur von Ozon angegriffen.

Verschiedene Oxydationsmittel. Die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf einzelne Kohlenwasserstoffe — geschweige denn auf deren Gemische — ist im allgemeinen so kompliziert, daß irgendwelche Regelmäßigkeiten sich hier kaum aufstellen lassen. Ein guter Teil des Kohlenwasserstoffs wird meist unter Spaltung des Moleküls zu niederen ein- oder zweibasischen Säuren oxydiert und auch ganz zu Kohlensäure verbrannt; häufig findet auch eine Verharzung statt, und einzelne wohldefinierte Oxydationsprodukte lassen sich nur schwierig

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1922, 509.

[2]) Ges. Abh. Kohle V 117. Die Anwendung des Ozons zur Herstellung von Fettsäuren aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen des Braunkohlenteers ist von Harries, Koetschau und Fanrobert (Chemiker-Zeit. 1917, 117) vorgeschlagen worden. [3]) Chemiker-Zeit. 1919, 252.

und mit kleinen Ausbeuten isolieren. Es läßt sich daher leicht begreifen, warum dieses Gebiet noch sehr wenig bearbeitet ist. Für weitere Forschungen scheint immerhin die Naphthengruppe ein dankbareres Feld als die übrigen Erdölkohlenwasserstoffe zu bieten. Hier gelang es bereits Aschan mittels Salpetersäure einen ganz glatt verlaufenden Oxydationsprozeß zu erzielen, wobei gut krystallisierte zweibasische Säuren mit guter Ausbeute erhalten wurden (diese Einwirkung der Salpetersäure wird weiter im Zusammenhange mit Nitrierung näher besprochen werden). Ziemlich glatt scheint auch die Oxydation der Naphthene in Dampfform mit Oxyden und Superoxyden zu aromatischen Kohlenwasserstoffen zu verlaufen. Schließlich sei auf eine interessante, näher nicht verfolgte Beobachtung Markownikows[1]) hingewiesen, welcher fand, daß bei der Oxydation der Naphthene mit Permanganat u. a. auch neutrale sauerstoffhaltige, nach Menthon riechende Verbindungen gebildet werden; andererseits scheint unter der Einwirkung von Permanganat auch eine oxydative Polymerisation stattzufinden, denn z. B. wurde aus einer Fraktion des russischen Petroleums, die bei 185 bis 190° siedete und hauptsächlich aus $C_{11}H_{22}$ bestand, ein über 340° siedendes Produkt erhalten.

Die oben (S. 36) besprochene Oxydation der Erdöldestillate zu seifenbildenden Säuren kann auch durch verschiedene Oxydationsmittel erzielt werden. So z. B. fand Schaal[2]), daß gewisse Destillate sich mittels Chlorkalk bei 130 bis 200° leichter als mit Luftsauerstoff oxydieren lassen. Haack[3]) will aus einem schweren Mineralöl (spez. Gew. 0,900) mittels Braunstein und Schwefelsäure unter Druck sogar bis 60 bis 80% verseifbare Fraktionen erhalten haben.

Auch liegen Versuche vor, die Oxydation von Paraffin zu höheren Fettsäuren mit verschiedenen Oxydationsmitteln zu erzielen. Graenacher[4]) bedient sich dazu des Stickstoffdioxyds; bei 140° geht die Reaktion in 8 bis 10 Stunden zu Ende; das Dioxyd geht dabei zum weitgrößten Teil in das Oxyd über und kann aus diesem leicht regeneriert werden; allerdings werden auch kleine Mengen Stickstoff, Cyanwasserstoff und Nitroverbindungen gebildet, wodurch ein Teil des relativ teuren Dioxyds verloren geht. Wenig aussichtsreich erscheint auch der Vorschlag von Schaarschmidt und Thiele[5]), Fettsäuren durch Oxydation von höheren Olefinen mit Permanganat oder Ozon herzustellen; die Olefine sollen durch Abspaltung von HCl aus den chlorierten Paraffinen gewonnen werden.

Ziemlich glatt verläuft die Oxydation von Naphthenen (vielleicht daneben auch von paraffinischen Kohlenwasserstoffen) in Dampfform zu aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Eisenoxyd, Bleioxyd, Braunstein, auch solcher Salze wie Eisensulfat u. dgl. Nach dreimaligem Durchleiten über glühendem Eisenoxyd eines von aromatischen Kohlenwasserstoffen vorbefreiten galizischen Benzins erhielten Hausman

---

[1]) Ann. de chim. et de physique (6) 2, 467. [2]) D. R. P. 32705.
[3]) Chemiker-Zeit. 1892, 694. [4]) Journ. of soc. chem. Ind. 1921 A, 4; 1922 A, 452. [5]) Berichte 1920, 2128.

und v. Pilat[1]) durch Nitrierung desselben 64,7% Nitroprodukte. Der Grad der Aromatisierung stieg mit der Siedetemperatur der Fraktion; die zwischen 61 bis 63° siedende Fraktion ergab nach zweimaligem Durchleiten über glühendem Mangansuperoxyd keine Nitroverbindungen; aus der 60 bis 80° Fraktion wurden 13,5%, aus der 80 bis 100° Fraktion 69,98% Nitroverbindungen erhalten. Um gute Ausbeuten an aromatischen Kohlenwasserstoffen zu erzielen, muß man gleichzeitig mit Benzindämpfen über den Oxyden auch noch Luft durchleiten, da sonst bei der Reaktion Wasserstoff gebildet wird, der einen Teil der aromatischen Kohlenwasserstoffe wieder zu Naphthenen reduziert:

$$C_nH_{2n} + 3MnO_2 = C_nH_{2n-6} + 3MnO + 3H_2O;$$
$$3MnO + 3H_2O = 3MnO_2 + 3H_2;$$
$$C_nH_{2n-6} + 3H_2 = C_nH_{2n}.$$

Man hat es hier eben mit einer umkehrbaren Reaktion zu tun, deren Gleichgewicht durch Gegenwart von freiem Sauerstoff zugunsten der aromatischen Kohlenwasserstoffe verschoben wird.

Ähnliche Oxydationsversuche hat J. Walter[2]) mittels feinverteiltem Kupferoxyd angestellt; ein über 300° siedendes Petroleumdestillat (leider unbekannter Provenienz) wurde in einem mit Wasserdampf verdünntem Luftstrom zerstäubt und über glühendem Kupferoxydasbest geleitet; bei richtiger Regulierung von Luft und Dampf blieb das Asbest auch ohne äußere Luftzufuhr glühend. Die wässerige Schicht des Kondensats enthielt Essigsäure und deren Homologen, aus der Ölschicht ließen sich eine bei 0° festwerdende Säure und ein nach Pfefferminze riechender Aldehyd ausscheiden; als Hauptmenge blieb ein Öl zurück, das bei 140° zu sieden anfing und von dem bis 300° ungefähr die Hälfte überdestillierte. Es scheint hier somit neben oxydativen Prozessen eine weitgehende Spaltung vor sich gegangen zu sein.

Interessante Oxydationsprodukte scheinen aus den Erdölkohlenwasserstoffen unter der Einwirkung von Chromylchlorid (sog. Etardsches Reagens) zu entstehen. Sehr glatt, unter Bildung von Aldehyden, verläuft diese Reaktion mit verzweigten aromatischen Kohlenwasserstoffen. Von den paraffinischen wurde sie von Etard nur am Hexan versucht und daraus ein Chlorhexylketon erhalten. Neuerdings untersuchte Schulz[3]) die Einwirkung von Chromylchlorid auf verschiedene Fraktionen des Boryslawer Rohöls; es bilden sich dabei mehr oder weniger dunkle, ockergelbe Pulver, die sich mit Wasser sofort zu stark, meist pfefferminzartig riechenden Ölen zersetzen; die Ausbeute an diesen Produkten steigt mit spezifischem Gewicht der Erdölfraktion; aus Petroläther (spez. Gew. 0,654) wurden 10,7% Pulver erhalten, aus Benzin (0,680) 27,7%, aus Kerosin (0,819) 67,6%, aus Schmieröl (0,912) 100,9%; Paraffin dagegen ergab nur 12,5% des Reaktionsprodukts. Die höheren Fraktionen (von Kerosin an) reagieren mit Chromylchlorid so heftig, daß man letzteres zur Verhütung von Explosion mit irgendeinem indifferenten Lösungsmittel (z. B. CCl_4) verdünnen muß.

[1]) Cpt. rend. du III. Congrès du Pétrole à Bouckarest, 579.
[2]) D. R. P. 168291. [3]) Petroleum 6, 189.

Dehydrogenisation. In ihrer berühmten Arbeit über die katalytische Wirkung der feinverteilten Metalle auf die Reduktion mittels Wasserstoff haben Sabatier und Senderens gezeigt, daß dieser Prozeß umkehrbar ist und daß, während z. B. Benzol in Gegenwart von feinverteiltem Nickel bei etwa 180° glatt zu Hexamethylen reduziert wird, dieses letztere bei höheren Temperaturen durch Einwirkung von Nickel sich umgekehrt in Benzol und Wasserstoff spaltet. Wie nun Zelinsky[1]) gefunden hat, geht solche Spaltung besonders leicht in Gegenwart von Palladiumschwarz vor sich. Bereits beim einmaligen Durchleiten von Hexamethylendämpfen über Palladiumschwarz bei 300° wurden über 80% der Theorie von Wasserstoff abgespaltet, und nach dem dritten Durchleiten war die Abspaltung von Wasserstoff quantitativ; die Ausbeute an Benzol (das ganz rein war und bei 0° kristallisierte) betrug etwa 80% (das übrige scheint infolge der Verflüchtigung verloren gegangen zu sein). Besonders interessant aber ist der Umstand, daß weder Hexan, noch Pentamethylen oder Methylpentamethylen sich auf diese Weise dehydrogenisieren lassen, so daß die Methode von Zelinsky für die Isolierung einzelner Kohlenwasserstoffe in reinem Zustande von großem Werte sein kann. Die Okto- und Nononaphthene des Bakuer Erdöls lassen sich nicht dehydrogenisieren, sind daher nach Zelinsky nicht als Hexamethylenderivate aufzufassen.

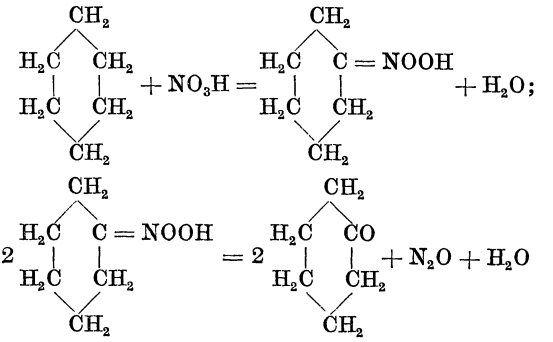
In einigem Gegensatz zu diesen Angaben Zelinskys stehen Resultate der Versuche von Tausz und Putnoky[2]), laut denen ein wirksames Palladiumschwarz auch bei Pentamethylen und Methanhomologen eine geringe Wasserstoffabspaltung bewirkt.

Salpetersäure. Wohl die Wirkung keines anderen Reagens auf Erdölkohlenwasserstoffe ist so vielfach untersucht worden, wie die der Salpetersäure. Wenn sie trotzdem noch bei weitem nicht erschöpfend aufgeklärt ist und die Angaben verschiedener Forscher auf diesem Gebiete von Widersprüchen nicht frei sind, so liegt es einerseits an der bereits wiederholt betonten komplizierten Zusammensetzung der Erdölfraktionen und der enormen Schwierigkeit, aus ihnen wirklich reine chemische Individua zu isolieren, anderseits an der Vieldeutigkeit der Einwirkung der Salpetersäure in Abhängigkeit von ihrer Konzentration, Temperatur usw.; schließlich kommt noch die oben erwähnte Erscheinung der chemischen Induktion hinzu, die unter Umständen das richtige Bild einer Reaktion stark verzerren kann.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe erstreckt sich fast immer nach zwei verschiedenen Richtungen: sie ist zum Teil nitrierend, zum Teil oxydierend. Welcher dieser beiden Effekte überwiegt, hängt sowohl vom Kohlenwasserstoff ab, wie von der Stärke der Säure, Temperatur usw. Am glattesten geht die Nitrierung bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen vor sich, und die Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure ist das beste Mittel zur Ausscheidung dieser Körper aus Kohlenwasserstoffgemischen in Form von Nitroverbindungen. Im Gegenteil bildet die Oxydation,

[1]) Berichte 1911, 3121; 1912, 3678; 1923, 1718. [2]) Englers Festschrift 45.

unter Spaltung des Moleküls, den Haupteffekt der Einwirkung von Salpetersäure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Was die paraffinischen und Naphthene betrifft, so wird hier im allgemeinen die Nitrierung durch Mäßigung der Einwirkung (also geringere Konzentration der Säure und niedrigere Temperatur), die Oxydation dagegen durch Überschuß von Säure, längere Einwirkungszeit und Erhitzung begünstigt. Es wird daher oft die Meinung ausgesprochen, daß unter der Einwirkung von Salpetersäure primär Nitroverbindungen entstehen, die schon dann weiter oxydiert werden. Die Untersuchungen von Namjetkin[1]) lassen es als wahrscheinlicher erscheinen, daß primär nicht Nitro-, sondern Isonitrokohlenwasserstoffe RCNOOH gebildet werden, die sich zum Teil zu Nitrokohlenwasserstoffen $RCHNO_2$ umlagern, zum Teil die Nefsche Spaltung in Stickoxydul und Aldehyde (bzw. Ketone) erleiden, die nun ihrerseits weiter zu Säuren oxydiert werden. Zugunsten dieser Auffassung spricht der Umstand, daß Namjetkin bei der Nitrierung von Naphthenen die Entwicklung von Stickoxydul in einer der Theorie sehr nahe entsprechenden Menge konstatieren konnte; auch wurde bei der Nitrierung des Nononaphthens die intermediäre Bildung eines, näher allerdings nicht untersuchten, Aldehyds nachgewiesen; schließlich fand Namjetkin bei der Nitrierung des Hexamethylens mit Aluminiumnitrat u. a. etwas Hexamethylenketon, dessen Bildung sich nach den Gleichungen



am einfachsten erklären läßt.

Die Nitrierung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen auf glatte Weise gelang zum erstenmal M. Konowalow[2]) durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren mit schwacher Salpetersäure (1,025 bis 1,075) bei 115 bis 125°; es bilden sich dabei vorwiegend sekundäre bzw. tertiäre Nitroprodukte[3]). Bequemer ist die Arbeitsweise von Worstall, der

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1908, 184 und 1570; 1909, 145; 1910, 581 und 691; 1911, 1603; Berichte 1909, 1372.

[2]) Berichte 1892, 1244; 1895, 1852; 1896, 2199.

[3]) Interessant ist die Beobachtung Konowalows, daß gebrauchte Salpetersäure, durch Zusatz von frischer bis zum ursprünglichen Gehalt an NO_3H verstärkt, größere Ausbeute an Nitroprodukten als frische Säure gibt. Interessant ist auch, daß Benzol durch verdünnte NO_3H unter angegebenen Bedingungen nicht nitriert wird, seine Homologe dagegen wohl, wobei die NO_2-Gruppe in

rauchende Salpetersäure, bzw. Säure 1,42 oder auch Salpeterschwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe bei deren Siedetemperatur (also am Rückflußkühler) einwirken läßt[1]); die Reaktion dauert mehrere Tage und ergibt, neben Oxydationsprodukten, auch Mono- und Dinitroverbindungen; interessanterweise sind die unter diesen Bedingungen gebildeten Mononitroverbindungen hauptsächlich primäre Nitroderivate, und auch in den Dinitroverbindungen scheinen beide Nitrogruppen in Methyl-, und zwar in dieselbe Methylgruppe einzutreten, da diese Dinitrokörper bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin, bzw. Ammoniak abspalten. Die Nitrierung geht um so leichter vor sich, je größer das Molekül des Kohlenwasserstoffs ist; das n-Hexan gibt beim Kochen mit rauchender NO_3H etwa 6% der Theorie Mononitro- und 4% Dinitrohexan, etwa 5% Säuren (Essig-, Oxal- und Bernsteinsäure), und das übrige wird zu CO_2 verbrannt; NO_3H mit spez. Gew. unter 1,45 wirkt beim Kochen ohne Druck auf das n-Hexan nicht merklich ein. Mit n-Heptan gibt schon NO_3H (1,42) 16% der Theorie Mono- und 24% Dinitroverbindungen, mit n-Oktan gibt NO_3H (1,14) 17,5% Mono- und 25% Dinitro, mit n-Nonan-NO_3H (1,08) 22% Mono- und 98% Dinitroderivate; die Ausbeute und die Zusammensetzung der nebenbei gebildeten Säuren bleiben merkwürdigerweise dieselben.

Es muß übrigens bemerkt werden, daß Worstalls Versuche nicht ausreichen, um den Einfluß des Molekulargewichts der Kohlenwasserstoffe auf die Leichtigkeit ihrer Nitrierung eindeutig festzustellen; denn die Nitrierung geschah jedesmal bei der Siedetemperatur des betreffenden Kohlenwasserstoffs; es wäre daher sehr interessant, diese Versuche für alle Kohlenwasserstoffe bei einer und derselben Temperatur zu wiederholen.

Starke Salpetersäure kann auch, wie es scheint, die Moleküle der paraffinischen (wahrscheinlich sekundärer und tertiärer) Kohlenwasserstoffe gleichzeitig spalten und nitrieren; so z. B. erhielten Beilstein und Kurbatow[2]) bei der Behandlung der 40 bis 50°-Fraktion des Erdöls aus Zarskikolodez (das hauptsächlich aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen besteht) mit NO_3H (1,52) ein Dinitrobutan; da das Butan bei 1° siedet und somit in der 40 bis 50°-Fraktion kaum in nennenswerter Menge enthalten sein konnte, hat hier wahrscheinlich gleichzeitig mit Nitrierung noch eine Spaltung des Moleküls eines höheren Kohlenwasserstoffs stattgefunden,

Bei gewöhnlicher Temperatur lassen sich die normalen und quaternären paraffinischen Kohlenwasserstoffe von konzentrierter und selbst rauchender Salpetersäure so gut wie gar nicht angreifen; so z. B. konnte Kishner[3]) nach 3jährigem Aufbewahren des Hexans im zugeschmolzenen Rohre mit 20fachem Volumen rauchender Salpetersäure gar keine Volumabnahme des Kohlenwasserstoffes konstatieren. Die sekundären

---

die Seitenkette eintritt, und zwar um so leichter, je länger die letztere; dabei erleichtert der Benzolring den Nitrierungsprozeß, welcher schon unterhalb 100° vor sich geht (Konowalow: Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1893, 509).

[1]) Americ. chem. Journ. 1898, 20, 202 und 664; 1899, 21, 210.

[2]) Berichte 1881, 1620. [3]) Journ. f. prakt. Chemie 1897, 56, 364.

dagegen und namentlich die tertiären reagieren sehr leicht, unter Selbsterwärmung und Bildung von Kohlensäure, niederen Säuren und tertiären Nitroderivaten (Markownikow, Berichte 1899, 1445).

Die Einwirkung der starken Salpetersäure auf höhere Kohlenwasserstoffe der Methanreihe (also auf festes Paraffin) führt hauptsächlich zur Oxydation, als deren Produkte Essig-, Butter-, Valerian-, Oxal-, Bernstein- und andere Säuren, sowie auch stickstoffhaltige Säuren erscheinen; außerdem ist von Pouchet (Cpt. rend. 79, 320) dabei eine in Wasser unlösliche Säure $C_{28}H_{48}O_2$, vom Schmelzpunkt 45 bis 47° (sog. „Paraffinsäure") erhalten worden.

Viel beständiger als gegen reine Salpetersäure sind die paraffinischen Kohlenwasserstoffe gegen sog. Salpeterschwefelsäure, die Markownikow als eine Lösung von Nitroschwefelsäure $SO_2<\begin{matrix}OH\\ONO_2\end{matrix}$ in Schwefelsäure betrachtet und die auch sonst, z. B. gegenüber Naphthenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, eine mildere Einwirkung als reine konzentrierte Salpetersäure ausübt. Nach Markownikow[1]) vermag Schwefelsalpetersäure (1 Vol. NO_3H (1,53) + 2 Vol. konz. SO_4H_2) selbst die sonst am leichtesten angreifbaren tertiären Kohlenwasserstoffe (sowohl paraffinische, wie Naphthene) und selbst beim mäßigen Erwärmen nicht merkbar anzugreifen; es konnten z. B. Diisopropyl (Siedepunkt 58°) und Methylpentamethylen (Siedepunkt 72°) von dieser Säure ohne Zersetzung abdestilliert werden. Nach Sabatier soll die Salpeterschwefelsäure sogar auf einen so komplizierten tertiären Kohlenwasserstoff, wie Propyldizyklohexylmethan $(C_6H_{11})_2CHC_3H_7$ ohne Einwirkung bleiben. Diesen Angaben stehen allerdings die von Zaloziecki und Frash entgegen, die bei der Behandlung von engen Fraktionen eines galizischen Benzins mit Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich viel Trinitroprodukte und unter diesen auch ein Derivat des Isohexans erhielten[2]); möglich, daß in diesen Versuchen die oben erwähnte Erscheinung der chemischen Induktion mitgespielt hat, da die von Zaloziecki und Frash nitrierten Fraktionen jedenfalls keine reinen chemischen Individua waren.

Die Regelmäßigkeiten, die sich bei der Untersuchung der Einwirkung der Salpetersäure auf Naphthene ergeben haben, sind den bei den paraffinischen Kohlenwasserstoffen gefundenen ganz analog. Auch hier lassen sich die verzweigten, d. h. ein tertiäres Kohlenstoffatom enthaltenden Kohlenwasserstoffe am leichtesten angreifen, und zwar um so energischer, je größer das Molekül; die Einwirkung von Salpeterschwefelsäure ist wiederum viel weniger energisch als die der rauchenden Salpetersäure, durch die alle Naphthene schon in der Kälte angegriffen (s. oben S. 5) und die verzweigten sogar in kurzer Zeit vollständig oxydiert werden; auch äußert sich der Einfluß des Säureüberschusses, Temperaturerhöhung usw. bei Naphthenen in derselben Richtung der Begünstigung der Oxydationsprozesse zum Nachteil der Nitrierung, wie bei den paraf-

[1]) Berichte 1902, 1584; Liebigs Ann. d. Chem. 307, 342.
[2]) Berichte 1902, 386.

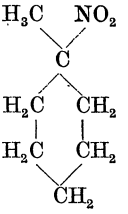
finischen Kohlenwasserstoffen. Im allgemeinen kann man nur sagen, daß die Einwirkung der Salpetersäure auf Naphthene etwas leichter vor sich geht.

Aber auch hier stoßen wir auf Widersprüche in den Angaben verschiedener Forscher. So soll nach Markownikow (l. c.) Salpeterschwefelsäure sogar auf tertiäre Naphthene und selbst beim Erwärmen ohne Einfluß bleiben; Ubbelohde (Engler-Hoefers Erdöl I, 285) fand dagegen, daß ein Gemisch von 1 Vol. NO_3H spez. Gew. 1,4 und 2 Vol. H_2SO_4 spez. Gew. 1,84 beim starken Schütteln sogar Hexamethylen, sowie auch verschiedene seiner Homologe vollständig zerstört. Weiter soll, nach Ubbelohde, das genannte Säuregemisch hochmolekulare Naphthene viel schwächer als niedrigmolekulare angreifen, während Aschan (Chemie der alizyklischen Verbindungen, S. 260) für starke Salpetersäure das Gegenteil behauptet. Möglicherweise sind diese Widersprüche durch verschiedene Arbeitsbedingungen zu erklären (in Ubbelohdes Versuchen kommt wohl dem energischen und andauernden Schütteln eine entscheidende Rolle zu). Jedenfalls kann man als festgestellt betrachten, daß Naphthene mit Salpetersäure leichter reagieren als Methankohlenwasserstoffe; und von Naphthenen lassen sich die Pentamethylenderivate durch Salpetersäure leichter angreifen als die Hexamethylene.

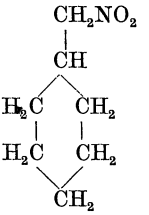
Die ersten erfolgreichen Versuche zur Nitrierung von Naphthenen sind von M. Konowalow auf die oben beschriebene Weise durchgeführt worden. Es bilden sich dabei sekundäre und tertiäre Mononitro- und auch kleine Mengen Dinitroprodukte. Neuerdings ist die Konowalowsche Methode, die ja nur mit sehr kleinen Substanzmengen zu operieren erlaubt, von Namjetkin (l. c.) verbessert worden; es erwies sich als möglich, unter Anwendung einer stärkeren Säure (etwa 1,3) ohne Druck auszukommen und dabei gute Ausbeuten an Nitroprodukten zu erhalten, wenn nur das Mengenverhältnis der Salpetersäure zu Naphthen richtig bemessen wird; es wird am Rückflußkühler gekocht und das Stoßen durch Eintragen eines kleinen Stückes Aluminiumdraht vermieden. Beim Kochen einer gut dephlegmierten, dem Nononaphthen entsprechenden Fraktion 142 bis 144° des Balachanyschen Kerosin mit $1^1/_2$fachem Volumen Salpetersäure (1,3) während 6 Stunden war etwa $^1/_3$ des Naphthens in Reaktion getreten, $^2/_3$ waren unverändert geblieben; von diesem Drittel fanden sich 46% als Mono-, 31,8% als Polynitroprodukt wieder. Bei der Anwendung vom 3fachen Volumen NO_3H nahm wiederum etwa $^1/_3$ des Naphthens an der Reaktion teil; davon gingen aber nur 34,5% in Mono- und 16,4% in Polynitroprodukte über, und das übrige wurde oxydiert.

Noch bessere Resultate erzielte Namjetkin, als er freie Salpetersäure durch salpetersaure Tonerde $Al(NO_3)_3 . 9H_2O$ ersetzte; dieses Salz beginnt bereits bei 73° zu hydrolysieren, und bei 140° ist seine Spaltung in Säure und Tonerde vollständig. Durch Erhitzen von 100 ccm Hexamethylen mit 240 g Aluminiumnitrat bei 110 bis 120° erhielt Namjetkin 56,7% der theoretischen Ausbeute an Nitrohexamethylen; eine noch bessere Ausbeute — 72% der Theorie — an Mononitro-

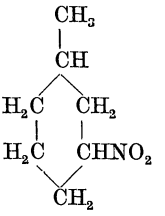
derivat wurde bei der Behandlung des Methylhexamethylens erhalten; es wird dabei hauptsächlich das tertiäre Nitroprodukt, also



gebildet, daneben auch das primäre



und, in noch kleinerer Menge, das sekundäre



Interessant ist zu bemerken, daß die Nitrogruppe hier, im Gegensatz zu dem, was in der aromatischen Reihe die Regel ist, nicht in Ortho- und Para-, sondern in die Metastellung zum Methyl eintritt; das Methylpentamethylen ergibt dagegen bei ähnlicher Behandlung das o-Nitroderivat.

Bei der Behandlung des Hexamethylens mit Aluminiumnitrat wurde im Reaktionsgemisch auch noch das Dinitrodihexamethylen $C_{12}H_{20}(NO_2)_2$ nachgewiesen; es hat hier somit gleichzeitig mit Nitrierung eine Oxydation, und zwar eine synthesierende Oxydation stattgefunden. Gleichzeitige Nitrierung und Oxydation der Naphthene kann auch zur Bildung von Nitrokarboxylsäuren führen, deren Bildung z. B. von Herr[1]) beobachtet wurde.

Bei energischer Behandlung der Naphthene mit Salpetersäure (großer Überschuß der Säure, längeres Erhitzen usw.) ist die Oxydation der Haupteffekt der Reaktion; neben großen Mengen Kohlensäure bilden sich hauptsächlich kristallinische zweibasische Säuren, aus methylsubstituierten Naphthenen auch Essigsäure; durch längeres (50 bis 60stündiges) Kochen

[1]) Trudi Bakuer Techn. Ges. 1909, Nr. 5. Nitrosäuren $NO_2C_2H_5O_2$ und $NO_2C_5H_9O_2$ (gelbe Öle, in Wasser unlöslich) sind seinerzeit auch von Pouchet (l. c.) durch Einwirkung starker Salpetersäure auf Paraffin erhalten worden.

der Hexamethylenfraktion (78 bis 82°) des Balachany-Benzins mit 10-facher Menge NO_3H (1,42) erhielt Aschan[1]) 17 bis 18% reiner Adipinsäure; in kleineren Mengen werden dabei auch Glutarsäure und Bernsteinsäure gebildet. Noch größere Ausbeuten (24 bis 28%) an denselben Säuren (hauptsächlich Adipinsäure) wurden von Herr[2]) aus der 98 bis 102°-Fraktion des Ssurachany-Erdöls erzielt. Wie es scheint, kann die Oxydation der höheren Fraktionen mit Salpetersäure auch zur Bildung von höhermolekularen Säuren führen; so z. B. erhielt Peska[3]) aus einer Fraktion 150 bis 200° des galizischen Erdöls, durch 6stündiges Erhitzen unter Druck bei 150° mit gleichem Volumen NO_3H (1, 2) u. a. eine kristallinische, in Wasser sehr wenig, in Alkohol sehr leicht lösliche Säure $C_{10}H_8O_4$.

Bevor ich den Paragraph abschließe, ist noch die Einwirkung der Salpetersäure auf jene hochmolekularen Kohlenwasserstoffe zu besprechen, aus denen die sog. Zwischenöl- und Schmierölfraktionen bestehen und deren Konstitution noch ganz unbekannt ist. Diese Kohlenwasserstoffe lassen sich im allgemeinen verhältnismäßig leicht nitrieren; bei der Behandlung mit dreifachem Volumen Salpeterschwefelsäure haben z. B. Edeleanu und Gané[4]) aus der Gasölfraktion des pennsylvanischen Erdöls (also eines Erdöls, das an eigentlichen aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr arm ist) 41% Nitroprodukte erhalten; und noch viel weitgehender werden die höheren Fraktionen von solchen Erdölen nitriert, die schon in ihren niedrigeren Fraktionen an aromatischen Kohlenwasserstoffen reich sind; so z. B. geben die höheren Fraktionen einiger rumänischer Erdöle bis 90%, die Gasölfraktion des Java-Erdöls gar 110% Nitroprodukte. Interessante Resultate hat Edeleanu[5]) bei der Nitrierung rumänischer Erdölfabrikationen mit konzentrierter Salpetersäure, bzw. mit Salpetersäure-Schwefelsäure erhalten; es bilden sich im ersten Falle Mono-, im zweiten Di- und Trinitroderivate; in Gegenwart von Schwefelsäure läuft die Reaktion ruhiger ab und ist die Oxydation schwächer. Die Nitroprodukte sind, je nach der Fraktion, hart oder plastischweich, gelb bis dunkelbraun gefärbt, lösen sich leicht in Alkohol, Benzol u. dgl. und bleiben beim Verdunsten des Lösungsmittels in Form von festen, elastischen, glänzenden und von Säuren nicht angreifbaren Häutchen zurück; der Stickstoffgehalt variiert zwischen 9 und 13%; sie lassen sich schwer reduzieren; gegen verdünnte Alkalien sind sie in der Kälte beständig; beim Erhitzen dagegen und durch konzentrierte Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur werden sie sehr heftig angegriffen, unter Bildung von braunen bis braunschwarzen Farbstoffen; verschiedene Farbstoffe können aus diesen Nitroprodukten auch durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium erhalten werden. Die Hoffnung Edeleanus, daß diese Nitrokörper eine vielseitige technische Verwendung (als Lacke und Farbstoffe, zur Fabrikation von Sicherheitssprengstoffen, Zelluloid u. dgl.) finden könnten, hat sich allerdings bisher noch nicht erfüllt.

---

[1]) Berichte 1899, 1769. [2]) l. c. [3]) Chemiker-Zeit. Rep. 1898, 126. [4]) Rev. gén. petr. 1910, 393. [5]) Cpt. rend. du II. Congrès de pétrole à Liège 1905.

Ähnliche Resultate sind später auch von Marcusson[1]), sowie von Freund[2]) gefunden worden. Marcusson nitrierte russische und amerikanische Schmieröle und erhielt aus den ersteren 23 bis 25,5%, aus den letzteren 28,1 bis 45,3% Nitro-, nach dem Stickstoffgehalt zu urteilen, Dinitroprodukte, als gelbe Staubpulver, die sich durch Fällung mit Benzin aus Benzollösungen je in zwei Teile — unter und über 100° schmelzend — scheiden ließen. Zur Linderung der Reaktion wurden die Öle mit Benzin verdünnt und bei —10° in rauchende Salpetersäure (1,52) eingetropft.

Freund arbeitete mit galizischen Destillaten und fand auch hier, daß die Ausbeute an Nitroprodukten mit der Höhe der Fraktion stark zunimmt (aus einem Destillat 0,858 wurden 5,8%, aus einem konzentrierten Destillat 0,940 — bis 48,8% Nitroprodukte erhalten). Sehr interessant ist die Beobachtung, daß die Ausbeute an Nitroprodukten bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum erreicht; aus der Fraktion 0,940 sind nämlich (mit 3 Teilen eines Gemisches von 1 Volumen NO_3H 1,492 und 5 Volumen SO_4H_2 1,836) folgende Ausbeuten an Nitroprodukten erzielt worden:

Temperatur	20°	40°	50°	60°	70°
Ausbeute in %	2	60	43	12	9

Die interessante Frage, aus welchen Bestandteilen der höheren Erdölfraktionen die beschriebenen Nitroderivate erhalten werden, kann natürlich nicht mit Sicherheit beantwortet werden, solange die Zusammensetzung dieser Fraktionen nicht genügend aufgeklärt bleibt. Im allgemeinen haben diesbezügliche Versuche Marcussons (Chemiker-Zeit. 1913, 533 u. 551) folgendes gezeigt. Russisches Spindelöl, nach Bearbeitung mit Formaldehyd und Schwefelsäure und mit Jodzahl nahezu = 0, d. h. befreit sowohl von aromatischen, wie von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ergab, unter oben erwähnten Arbeitsbedingungen, 24% Dinitroprodukte, welche sich wohl am ehesten aus Polynaphthenen gebildet haben konnten. Dasselbe Öl nach erschöpfender Reinigung (bis vollständiger Farblosigkeit) mit rauchender Schwefelsäure, blieb bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure bei —10° nahezu unverändert; nach Erwärmen während 6 Stunden auf dem Wasserbade ergab es dagegen etwa 60% eines dunkelbraunen, zähen Öls, mit einem an aromatische Nitroverbindungen erinnernden Geruch; gleichzeitig wurden große Mengen Stickoxyde gebildet. Es ist wohl anzunehmen, daß diese Nitroprodukte auch aus Polynaphthenen entstanden, nachdem diese durch Salpetersäure erst dehydrogenisiert worden waren.

Schwefelsäure. Die Einwirkung von Schwefelsäure bildet die Grundlage der üblichen Raffination der Erdölprodukte und wird daher im Abschnitte über die Fabrikation eingehend besprochen werden.

Schwefel. Die Einwirkung von Schwefel auf Kohlenwasserstoffe ist noch ungenügend untersucht worden, es scheint aber, daß selbst naphthenische und paraffinische Kohlenwasserstoffe ihr verhältnismäßig

[1]) Chemiker-Zeit. 1911, 742. [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, 358.

leicht unterliegen. Allerdings scheinen die niederen Paraffinkohlenwasserstoffe gegen Schwefel ziemlich widerstandsfähig zu sein; denn z. B. konnte Spanier[1]) selbst nach 24stündigem Erhitzen von n-Hexan mit Schwefel im zugeschmolzenen Rohr bei 210° so gut wie keine Wirkung konstatieren. Aber schon das n-Oktan reagiert mit Schwefel ziemlich leicht, unter Bildung von Dimethylthiophten und Diaethyl- oder Methylpropylthiophen[2]). Die höheren Paraffine und besonders das Vaselin reagieren mit Schwefel noch leichter. Prothière[3]) erhielt beim Zusammenschmelzen von 30 g Vaselin mit 70 g Schwefel über 48 Liter Schwefelwasserstoff und empfiehlt sogar diese Reaktion als eine Darstellungsweise für dieses Gas; leider gibt er nicht an, was dabei aus dem Paraffin, bzw. Vaselin wird. Nach neueren Versuchen von Siebenbeck (Petrol. 18, 281) entwickelt Paraffin mit Schwefel Schwefelwasserstoff schon von 150° an, regelmäßig bei 220°. Als Reaktionsprodukt bei 230° entsteht, neben SH_2 und flüchtigen Stoffen, braunschwarze, fettkohlige Masse, welche aus 64,08% C, 34,13 S und nur 0,05% H besteht und somit der Formel $(C_5S)_4$ entspricht; in organischen Flüssigkeiten und Alkalien ist dieser Stoff unlöslich, in konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure in Wärme löslich; beim Erhitzen über 500° an der Luft tritt Zersetzung ein, unter starkem Aufblähen und Entwicklung von SO_2. Beim Erhitzen des Stoffes mit frischem Paraffin wird viel SH_2 entwickelt.

Naphthene werden beim Erhitzen mit Schwefel in zugeschmolzenen Röhren in entsprechende Benzolderivate übergeführt; auf diese Weise erhielt z. B. Markownikow[4]) mit guter Ausbeute m-Xylol aus Oktonaphthen. Spätere Versuche Friedmans (Petroleum 11, 978) zeigten aber, daß die Reaktion der Naphthene mit Schwefel verwickelter verläuft, als es Markownikow annahm. Aus Hexamethylen erhielt dieser Autor bei 270 bis 280°, neben Asphalt, ein Öl, dessen Fraktionen Brom und Permanganat entfärbten und mit Salpeterschwefelsäure in Kälte, zum Teil unter Bildung von Dinitrobenzol, reagierten. Da das Benzol selbst mit Salpeterschwefelsäure in Kälte nur Mono- und nicht Dinitrobenzol gibt, so glaubt Friedman, daß das Reaktionsprodukt von Hexamethylen mit Schwefel nicht Benzol, sondern Dihydrobenzol enthält, welches durch Salpeterschwefelsäure oxydiert und nitriert wird. Zugunsten dieser Annahme soll auch die Tatsache sprechen, daß das Reaktionsprodukt auch Thiophenol enthält, welches aus Benzol und Schwefel nur in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht. Friedman nimmt daher an, daß auch bei Markownikow die Reaktions-

[1]) Karlsruher Dissertation 1910, 31.

[2]) Friedman: Petrol. 11, 1299; als Zwischenprodukt soll hier Isooktan

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$

auftreten und nicht, wie man glauben möchte, das Oktylen, denn das letztere gibt mit S viel Dimethyldiamylthiophen, welches bei der Einwirkung von S auf Oktan ganz fehlt.

[3]) Chem. Zentralbl. 1903, I, 492. [4]) Berichte 1887, 1850.

produkte nicht aromatische Kohlenwasserstoffe selbst, sondern ihre Dihydrüre enthielten.

Relativ leicht reagieren mit Schwefel die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, selbst die niedrigmolekularen. Nach 24stündigem Erhitzen des Hexylens mit Schwefel bei 210° fand Spanier, daß fast die ganze Menge des Kohlenwasserstoffes in die Reaktion eingetreten war. Es bildete sich sehr viel Schwefelwasserstoff, der dann auch weiter während der ganzen Dauer der Destillation des Reaktionsproduktes entwich; es destillierte eine widerlich riechende, braungelbe, teerige Flüssigkeit über, und es hinterblieb ein kohliger Rückstand. Noch leichter, bereits bei 180°, reagieren mit Schwefel die höheren Erdölfraktionen, die Schmieröle. Nach Versuchen Friedmans wird als erstes Produkt der Einwirkung von Schwefel auf Hexylen die Verbindung $C_6H_{12}S$ ($d_{20°} = 0{,}862$; Sdt.° unter 10 mm Hg 40 bis 41°) gebildet, nach der Gleichung:

$$CH_3.CH{:}CH.CH_2.CH_2.CH_3 + S + SH_2 = CH_3.\overset{SH}{\underset{|}{CH}}.\overset{SH}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH_2.CH_3;$$

$$CH_3.\overset{SH}{\underset{|}{CH}}.\overset{SH}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH_2.CH_3 = SH_2 + C_6H_{12}S.$$

Durch Kondensation zweier oder mehrerer Moleküle $C_6H_{12}S$, unter Austritt von H_2S, werden weitere Produkte der Reaktion gebildet: $C_{12}H_{22}S$, $C_{18}H_{36}S_2$ usw., sowie Hartasphalt der empirischen Formel $C_{24}H_{20}S_2$.

Interessant ist auch die Beobachtung V. Meyers, daß beim Durchleiten von Petroleumbenzindämpfen über glühenden Schwefelkies sich Thiophen bildet[1]).

Die Einwirkung von Schwefel auf Erdölprodukte scheint auch von technischer Seite Interesse zu bieten. So stellte Jacobsen[2]) in den achtziger Jahren durch Erhitzen von Mineralölen mit Schwefel bei 215° sog. „Thiole" dar, die stark antiseptische Eigenschaften besitzen; es sind meist gelblich gefärbte, je nach dem Ausgangsprodukt flüssige oder feste, schwefelhaltige, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Benzin usw. leicht lösliche Körper; der Schwefel ist in den Thiolen sehr fest gebunden; durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure in der Kälte lassen sie sich in ebenfalls antiseptische, wasserlösliche Sulfosäuren überführen.

Vor einigen Jahren erhielt Seidenschnur[3]) auf ähnliche Weise, durch Destillation von Rohöl in Gegenwart von Schwefel, schwefelhaltige Produkte („S-Öle"), die gegen die holzzerstörenden Pilze starke antiseptische Kraft besitzen und sich daher zur Holzkonservierung gut eignen sollen.

Schließlich sei erwähnt, daß man sich in Amerika der Einwirkung des Schwefels auf Erdölrückstände zur Herstellung von künstlichem

---

[1]) Berichte 1885, 217. [2]) D. R. P. 38416; Dingler 264, 144.
[3]) Chemiker-Zeit. 1909, 701.

Asphalt bedient. Näheres über diesen Prozeß ist nicht bekannt geworden[1]).

Reaktion von Gustavson[2]). Diese höchst interessante, wenn auch leider bisher noch sehr unvollständig untersuchte Reaktion besteht in der Einwirkung des gasförmigen Bromwasserstoffs auf Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumbromid. Wenn man Aluminiumbromid in verschiedenen Erdölprodukten (in der 67 bis 70°-Fraktion des pennsylvanischen Benzins, in Paraffin, in verschiedenen Fraktionen des gewöhnlichen russischen Kerosins) auflöst und Bromwasserstoffgas einleitet, so tritt die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, und es bilden sich bald zwei Schichten. Merkwürdigerweise hat die untere Schicht — ein dickes, orangegefärbtes, in Kohlenwasserstoffen und auch in Schwefelkohlenstoff unlösliches Öl — in allen Fällen wesentlich eine und dieselbe, der Bruttoformel $AlBr_3C_4H_8$ entsprechende Zusammensetzung. Mit Wasser zusammengebracht, erleidet das Öl eine weitgehende Zersetzung und ergibt ein kampferartig riechendes Gemisch, das zwischen 150 bis 300° und darüber siedet, und mit Brom energisch reagiert. Die Bromwasserstoffsäure findet sich nach der Zersetzung des Öles mit Wasser in unveränderter Menge wieder. Neben öligen Reaktionsprodukten werden auch gasförmige Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich gesättigte, aber auch ungesättigte, gebildet. Je komplizierter die Kohlenwasserstoffmoleküle, also je höhere Erdölfraktion man nimmt, um so leichter geht die beschriebene Reaktion vor sich. Dasselbe Reaktionsprodukt scheint auch bei der Einwirkung von Aluminiumbromid und Bromwasserstoff oder auch Aluminiumbromid und Äthylbromid auf das Äthylen zu entstehen.

Aluminiumchlorid. Es haben bereits Friedel und Kraffts darauf hingewiesen[3]), daß man das Aluminiumchlorid zur Spaltung schwerer Öle in leichte anwenden kann. Unter Wirkung des Aluminiumchlorids findet auch die Abspaltung von Schwefel[4]) statt. In letzter Zeit hat man versucht diese Reaktion in der Technik anzuwenden, um aus Erdöl und schwereren Erdölfraktionen Benzin zu gewinnen. Hierher gehört z. B. das Verfahren Mac-Affees[5]), das darin besteht, daß entwässertes Öl bei 260° bis 280° mit 5 bis 10 % Aluminiumchlorid in einem Kessel, der mit einem Deflegmator versehen ist, erhitzt wird; letzterer läßt die Dämpfe der Zersetzungsprodukte mit Siedepunkt bis

---

[1]) Ähnlich wie Schwefel, wirkt auch Selen auf Erdölkohlenwasserstoffe ein (Graefe: Zeitschr. f. angew. Chem. 1921, 509).

[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1881, 149; 1884, 214; Jahrb. f. prakt. Chemie 34, 161.

[3]) Im engl. Pat. N. 4769, auf den Namen Abels, vom Jahre 1877. Siehe auch Friedel und Gorgeux: C. R. 1898, CXXVII, 590.

[4]) Nach Heuslers Versuchen (Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 280) fällt in dem Ohioschen Petroleum der Gehalt an Schwefel schon unter Wirkung von 1 % $AlCl_3$ von 0,5 % auf 0,02 % (andere wasserfreie Chloride haben keine solche Wirkung); dabei polymerisieren sich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu hochsiedenden Ölen.

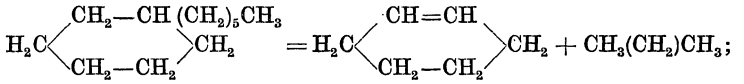
[5]) Journ. of ind. engl. Chem. 1915, 737. Ein ganz ähnliches Verfahren ist schon früher von Koetschau ausgearbeitet worden (D. R. P. 292387).

170° heraus, aber verflüssigt und führt die schweren Fraktionen in den Kessel zurück. Der Prozeß dauert 24 bis 48 Stunden. Das Produkt, welches erhalten wird, ist ganz farblos und bedarf keiner Reinigung mit Schwefelsäure, sondern muß nur mit Ätznatron durchgewaschen werden. Aus dem Texas-Masut vom spez. Gew. 0,936 und Siedetemperatur über 250° wurde beim Erhitzen im Verlauf von 24 Stunden mit 7,5% $AlCl_3$ 52,86% Destillat, 31,14% öligen Rückstandes und 16% Koks und Gas erhalten; das Destillat mit spez. Gew. 0,780 ergab bei Fraktionierung 36% Benzin vom spez. Gew. 0,732 und Siedetemperatur 50 bis 170°.

Interessant sind auch die von Pictet und Laczinska[1]) erhaltenen Resultate der Erhitzung von verschiedenen Erdölprodukten mit Aluminiumchlorid (10%), die in folgender Tabelle zusammengefaßt sind:

Ausbeute an Destillat von Siedepunkt:	40 bis 140°	140 bis 180°	180 bis 360°	Rückstand
aus galizischem Kerosin	50 %	10 %	28 bis 29 %	11 bis 12 %
„ amerikanischem Kerosin	30 „	20 „	38 %	12 %
„ russischem Kerosin	40 „	16 „	25 „	13 „
„ amerikanischem Schmieröl	17,5 „	22,5 „	34 „	15 „
„ russischem Schmieröl	31,5 „	12 „	56 %	
„ galizischem Paraffin	35 „	13 „	52 „	

Beachtenswert ist es, daß die auf solche Weise erhaltenen Benzinfraktionen sehr reich an Metankohlenwasserstoffen waren; z. B. hatte das Benzin (40 bis 140°) aus Bakuer Maschinenöl, beim spez. Gew. etwa 0,72, die Zusammensetzung: 84,45% C und 15,44% H, und seine bis 80° siedende Fraktion entsprach genau, sowohl nach der Analyse, wie nach der Refraktion, der Formel: C_nH_{2n+2}. Nachdem der Destillationsrückstand mit Wasser vom Aluminiumchlorid befreit worden war, hinterblieb ein festes schwarzes Pech, mit 92,2% C und 7,2 bis 7,6% H; dies Pech löste sich teilweise in Alkohol und Äther, vollständig im Chloroform. Nach Pictets Meinung geht unter der Einwirkung des Aluminiumchlorids eine Abspaltung der Seitenketten von den Naphthenen vor sich, z. B. nach der Gleichung:



der ungesättigte Rückstand polymerisiert sich zu hochsiedenden Ölen und Harzen. Versuche von Scholl und Seer[2]) lassen annehmen, daß dabei, wenigstens soweit aromatische Kohlenwasserstoffe in Frage kommen, auch eine Abspaltung von Wasserstoff, unter gegenseitiger Verknüpfung der Kerne, stattfinden kann.

Zu ähnlichen Resultaten ist, ganz unabhängig von den oben genannten Autoren, auch Zelinsky[3]) gekommen. Auch nach seinen Versuchen bestehen die niederen, bis 70° siedenden Fraktionen des

[1]) Bull. de la soc. chim. 1916, XIV, 326. [2]) Berichte, 1922, 109.
[3]) Petr. a. Oil-Shale Ind. (russ.) 1920, N. 9 bis 12 und 1921, NN. 5 bis 8 und 9 bis 12.

mittels $AlCl_3$ gewonnenen Benzins ausschließlich aus Grenzkohlenwasserstoffen; in den höheren sind auch Naphthene und kleine Mengen aromatischer enthalten. Im Produkt, welches bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf Paraffin entsteht, fehlen Naphthene ganz; dies spricht dafür, daß, wie es auch Pictet annimmt, die Naphthene nicht synthetisch, sondern durch Abspaltung von Seitenketten gebildet werden[1]). Die niederen, bis 125° siedenden Erdölfraktionen sind nach Zelinsky gegen $AlCl_3$ viel beständiger, als die höheren; die größte Ausbeute an Benzin von Siedetemperatur 30 bis 125° war aus Maschinenöl erhalten worden: etwa 27% (gerechnet auf das zersetzte Öl). Das bei der Reaktion sich bildende Gas besteht fast ausschließlich aus reinem n-Butan.

Die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Kohlenwasserstoffe fängt schon bei gewöhnlicher Temperatur an. Dabei bilden Naphthene dicke orangegefärbte Flüssigkeiten, die durch Wasser unter Bildung von Kondensationsprodukten zersetzt werden; die Pentamethylenderivate werden dabei schneller als die Hexamethylenderivate zersetzt. Beim Schütteln einer Lösung von Paraffinöl im Schwefelkohlenstoff mit $AlCl_3$ bei 25° erhielt Marcusson[2]) etwa 10% eines zähen, braunen, benzinunlöslichen Harzes und ein Öl, dessen spezifisches Gewicht (0,8672), Viskosität ($E_{20} = 12{,}19$) und Rotation (+ 0,17°) viel kleiner waren, als im ursprünglichen Öl (spez. Gew. 0,8827; $E_{20} = 22{,}95$; Rotation + 28,13). In Benzinlösung (statt CS_2) ging die Reaktion nur sehr langsam vor sich, dank der Unlöslichkeit in Benzin der sich als Zwischenprodukt bildenden Doppelverbindungen von Kohlenwasserstoffen mit $AlCl_3$.

Statt fertigen $AlCl_3$ soll es möglich sein, auch metallisches Aluminium zu nehmen und in seiner Gegenwart das Öl mit trockenem HCl-Gas zu behandeln; auf diese Weise erhielt Lidow[3]) aus Solaröl (spez. Gew. 0,885) etwa 12% Benzin (Siedepunkt bis 150°), von angenehmem Geruch und kleiner Jodzahl.

Analog dem $AlCl_3$, aber schwächer und bei höheren Temperaturen, wirken wasserfreie $FeCl_2$, $FeCl_3$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$ usw. (Pictet, l. c.).

Zum Schluß soll erwähnt werden, daß laut einem Patent der „Allgem. Ges. Chem. Ind."[4]), die Behandlung von Erdölprodukten mit $AlCl_3$ besonders glatt verlaufen soll, falls sie nach Edeleanu (vgl. weiter) mittels schwefliger Säure vorgereinigt worden waren.

Friedel-Crafftsche Reaktion. Die große Bedeutung dieser Reaktion für verschiedene Synthesen in der aromatischen Reihe ist wohl genügend bekannt. Hier mag nur darauf hingewiesen werden, daß sie auch bei den Naphthenen ausgeführt werden kann. So z. B. wurden von Zelinsky[5]) aus der 119 bis 120°-Fraktion des Bakuschen Kerosins ein Keton $C_8H_{15}COCH_3$, aus der 100 bis 102°-Fraktion ein Keton $C_7H_{13}COCH_3$, aus der 80 bis 82°-Fraktion zwei isomere Ketone $C_6H_{11}COCH_3$ (ein Hexamethylen- und ein Methylpentamethylenderivat)

[1]) Dagegen hat Koetschau (Zeitschr. f. angew. Chem. 1921, 406) gefunden, daß beim Erhitzen von Hexan mit $AlCl_3$ unter Druck bei 120° auch Hexamethylen und, wahrscheinlich, Methylpentamethylen entstehen.

[2]) Chemiker-Zeit. 1913, 552. [3]) Neft. Djelo 1916, N. 15 bis 16.

[4]) D. R. P. 333168. [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1899, 402.

dargestellt. Auch olefinische Kohlenwasserstoffe vermögen mit Säurechloriden in Gegenwart von Aluminiumchlorid Kondensationsprodukte zu bilden; so gelang es Zelinsky, Trimethyläthylen $(CH_3)_2C=CHCH_3$ in das entsprechende ungesättigte Keton

$$(CH_3)_2C=C<\begin{matrix}CH_3\\COCH_3\end{matrix}$$

überzuführen.

Formolitreaktion. Mit diesem Namen bezeichnete Nastjukow[1] die von ihm aufgedeckte, sehr interessante Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit Formaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure. Wird eine Erdölfraktion in Gegenwart von 1 Volumen konzentrierter SO_4H_2 in kleinen Portionen und unter Schütteln mit $^1/_2$ Volumen Formalin versetzt, so entsteht sofort ein Niederschlag, der nach Auswaschen mit viel Benzin, Wasser und Ammoniak ein gelbbraun bis dunkelbraun gefärbtes, in üblichen Lösungsmitteln höchstens spurenweise lösliches Pulver[2]) darstellt. Die Ausbeute an solchem „Formolit" oder, wie Nastjukow diese Ausbeute nennt, die „Formolitzahl" wächst mit der Höhe der Fraktion; aus russischem Kerosin erhielt Nastjukow etwa 12%, aus Maschinenölen 42,6 bis 60,3, aus Zylinderölen 58,6 bis 81,3% Formolit; die amerikanischen Schmieröle ergaben noch größere Formolitzahlen: Maschinenöle 72,7 bis 86,3, Zylinderöle sogar bis 97. Die späteren Untersuchungen von Herr[3]), Schmitz[4]) und Marcusson[5]) haben aber viel kleinere Formolitzahlen ergeben: für russische Schmieröle 10,4 bis 24,4, für amerikanische 25 bis 38,5. Der Grund solcher Abweichungen ist nach Marcusson darin zu suchen, daß die Nastjukowschen Produkte noch viel Öl in sich enthielten, worauf auch der Umstand hinweist, daß Nastjukow bei der Destillation seiner Formolite unter anderem auch Naphthene fand, während dabei aus gut ausgewaschenen Formoliten gar keine Naphthene, sondern nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Sehr gut übereinstimmende Zahlen lassen sich nach folgender, von Schmitz angegebener Arbeitsweise erhalten; man versetzt 50 ccm Öl mit 25 ccm Formalin und läßt, unter Kühlung bis -5° nnd unter ständigem Mischen, z. B. mit dem Wittschen Rührer, 50 ccm SO_4H_2 vom spez. Gew. 1,84 während etwa $2^1/_2$ Stunden zutropfen; man läßt einige Stunden in Eis stehen, neutralisiert mit Ammoniak, wäscht gut mit Wasser und Benzin aus und trocknet. Man erhält auf diese Weise selbst aus schweren Ölen nur hellgelb (und nicht braun) gefärbte Niederschläge. Marcusson empfiehlt, das mit Formalin und Schwefelsäure zu behandelnde Öl mit

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1904, 881; Trudi Bakuer Techn. Ges. 1908, Nr. 5; Petroleum IV, 1336.

[2]) Nach Herr soll heißes Chloroform etwa 1% Formolit in sich auflösen; in Pyridin lösen sich die kalt hergestellten Formolite ganz gut auf, und lassen sich solche Lösungen mit Wasser zu schäumenden Flüssigkeiten verdünnen (Marcusson: Mitt. a. d. Materialprüfungsamte 1922, 308).

[3]) Chemiker-Zeit. 1910, 893.

[4]) Monit. pétr. roum. 1911, 935; vgl. auch Severin: ibid. 797.

[5]) Chemiker-Zeit. 1911, 729; 1923, 251; Mitt. a. d. Materialprüfungsamte 1922, 308.

Benzin zu verdünnen, wobei allerdings bei Zylinderölen auch benzinlösliche Formolite entstehen.

Die nach der von Nastjukow angegebenen Arbeitsweise ohne Kühlung dargestellten festen Formolite enthalten viel Schwefel und Sauerstoff (z. B. hatte ein Formolit aus Spindelöl die Zusammensetzung: 75,86% C, 10,40% H, 6,98% S und 6,66% O); durch Mäßigung der Reaktion, nämlich durch Verringerung der Mengen von Formalin und Schwefelsäure und durch Kühlung des Gemisches gelang es Nastjukow[1]), auch flüssige und schwefelfreie Kondensationsprodukte zu erhalten. Aus einer zwischen 200 bis 250° siedenden Kerosinfraktion vom spez. Gew. 0,8414 und mit Formolitzahl 12 wurde z. B. auf diese Weise ein über 250° siedendes flüssiges, in Benzol u. dgl. lösliches Formolit, mit einer Ausbeute von etwa 19%, gewonnen; wiederholte Fraktionierung dieses Produktes in vacuo ergab ein ziemlich konstant bei 186 bis 188° (bei 50 mm Hg) siedendes Öl vom spez. Gew. 0,8498; Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung dieser Verbindung stimmen gut mit der Formel $C_{15}H_{28}$; gegen Jod, Brom und Permanganat verhält sie sich wie eine gesättigte Verbindung; mit Formalin und Schwefelsäure reagiert sie weiter, unter Bildung eines, dem zuerst besprochenen Typus angehörenden, d. h. festen und unlöslichen Formolits. Neben diesem flüssigen Formolit bildet sich auch etwas des festen, das aber von den zuerst erwähnten festen Formoliten insofern verschieden ist, als es sich in Benzol u. dgl. leicht auflöst und keinen Schwefel enthält. Halbflüssige, weiche Formolite, löslich in Terpentinöl u. dgl. — also Zwischenprodukte zwischen festen und flüssigen Formoliten — sind von Kantorovicz (Chemiker-Zeit. 1913, 21) und Scheller (Chemiker-Zeit. 1914, 65) erhalten worden.

Die Reaktion zwischen den Erdölkohlenwasserstoffen und Formalin und Schwefelsäure ist somit eine sehr komplizierte und die Konstitution und Bildungsweise der Formolite noch ganz unbekannt. Selbst das einfachste soeben beschriebene Formolit $C_{15}H_{28}$ kann nicht nach einem einfachen Schema

$$CH_2O + 2\,C_nH_{2n} = H_2O + CH_2(C_nH_{2n-1})^2$$

entstanden sein, da die Fraktion 200 bis 250° keine Kohlenwasserstoffe mit 7 Atomen Kohlenstoff enthält. Marcusson (l. c.) spricht die Vermutung aus, daß die Wirkung von Formalin mit der Reaktion:

$$C_6H_6 + CH_2(OH)_2 = H_2O + C_6H_5CH_2OH$$

beginnt, und daß der Benzylalkohol weiter zu O-haltigen Heteroringen polymerisiert wird. Diese Ringe sollen noch additionsfähig sein, und damit will Marcusson die von ihm gefundene Tatsache erklären, daß die bei ihrer Herstellung mit Ammoniak ausgewaschenen Formolite Stickstoff (z. B. 0,67%) in Form von Ammonium enthalten. Das Ammonium ist hier wahrscheinlich an Schwefelsäurerest gebunden.

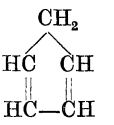
Der Wert der Formolitreaktion liegt darin, daß sie, wenigstens für die niederen Glieder der homologen Reihen, spezifisch ist; es reagieren nämlich mit Formalin unter Niederschlagbildung weder paraffinische

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1910, 1596.

Kohlenwasserstoffe, noch Naphthene, noch Olefine[1]), sondern nur aromatische und teilweise hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe (also Terpene, Naphthenylene usw.); die Formolitreaktion kann somit zur Identifizierung und Scheidung verschiedener Kohlenwasserstoffgruppen von großem Nutzen sein; allerdings ist nicht zu vergessen, daß solcher spezifische Charakter der Reaktion eben nur an den niederen Gliedern der homologen Reihen festgestellt wurde; ob auch die höheren, besonders die verzweigten Glieder sich dieser Regelmäßigkeit fügen, ist durchaus nicht als erwiesen zu betrachten. Die Schlüsse, die von verschiedenen Autoren aus dem Verhalten der höheren Erdölfraktionen gegen Formalin in bezug auf die chemische Natur dieser Fraktionen gezogen werden, müssen daher vorläufig mit großer Reserve aufgenommen werden.

Nach den Untersuchungen von Herr[2]) kann das Formaldehyd vorteilhaft durch Methylal (nicht aber durch Benzaldehyd!) ersetzt werden, da dieses in Mineralölen löslich ist und daher glatter und regelmäßiger reagiert. Mit allen Mineralölen ergibt Methylal größere Ausbeute am Kondensationsprodukt als Formalin; so z. B. bildet es einen Niederschlag mit Bakuschem Benzin (0,715), während Formalin mit diesem gar nicht reagiert[3]); im ganz leichten, bis 50° siedenden Benzin ruft Methylal schon nach Zusatz von nur 0,05 % Benzol eine lebhafte Rotfärbung hervor. Wie mit Formaldehyd verläuft auch hier die Reaktion verschieden, je nachdem, ob man mit oder ohne Kühlung arbeitet; im ersten Falle bildet sich das Kondensationsprodukt in kleinerer Menge, als im zweiten, ist in Chlorbenzol löslich und enthält weniger Schwefel und Sauerstoff. Sehr empfindliche Reaktion gibt nach Tausz (Jahrb. f. prakt. Chemie 1919, XCIX, 276) auch eine Lösung von Trioxymethylen in konzentrierter Schwefelsäure: man erhält eine gelbbraune Färbung noch beim Gehalt von 0,04 % C_6H_6.

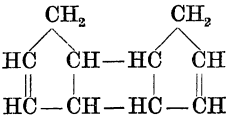
Polymerisation. Die Fähigkeit zur chemischen Polymerisation, d. h. zum Verschmelzen zweier oder mehrerer Moleküle zu einem größeren Molekül von komplizierterer Struktur, kommt nur ungesättigten Kohlenwasserstoffen und überhaupt ungesättigten Verbindungen zu, da es eben die Doppel- (oder die dreifachen) Bindungen sind, die durch ihre Lösung und gegenseitige Absättigung solche Verschmelzung ermöglichen. Manche ungesättigte Kohlenwasserstoffe vermögen schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Mitwirkung irgendwelcher Reagenzien zu polymerisieren; so z. B. geht Zyklopentadien



[1]) Diese vermögen übrigens, wie Severin gefunden hat, mit Formalin flüssige Kondensationsprodukte zu bilden. [2]) Chemiker-Zeit. 1910, 893.

[3]) Diese Angabe Herrs kann ich keineswegs bestätigen; vielmehr entstehen auch in gut gereinigtem, leichtem Bakuschen Benzin bei der Behandlung mit Formalin und Schwefelsäure eine intensive Rotfärbung, und es scheidet sich ein allerdings spärlicher Niederschlag aus.

beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in Dizyklopentadien



über; die Polymerisation von Styrol $C_6H_5CH=CH_2$ zu Metastyrol geht so energisch vor sich, daß sie unter bedeutender Temperatursteigerung geschieht. Durch Erwärmung wird die Polymerisation im allgemeinen stark beschleunigt und auch weiter getrieben; so z. B. läßt sich das Dizyklopentadien durch Erwärmen und höheren Druck weiter, bis zur Bildung eines harten, dem Bernstein täuschend ähnlichen Harzes polymerisieren. Auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe vermögen oft schon ohne Mitwirkung von chemischen Reagenzien zu polymerisieren; so wurde z. B. von Engler[1]) aus einem Hexylen mit spez. Gew. 0,6870 und Siedepunkt 67 bis 68° durch 14tägiges Erhitzen bei 360 bis 365° im zugeschmolzenen Rohre ein Produkt vom spez. Gew. 0,7282 und mit Siedegrenzen 67 bis 240° erhalten; die Bromzahl war dabei von 32 auf 21,1 gesunken, was auch auf stattgefundene Polymerisation, d. h. gegenseitige partielle Absättigung der Doppelbindungen hinweist.

Die Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die an und für sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht polymerisieren, kann durch verschiedene Katalysatoren hervorgerufen, bzw. sehr stark beschleunigt werden; als solche Katalysatoren sind seit langem Schwefelsäure, Aluminiumchlorid u. a. bekannt. Wie ich gefunden habe[2]), vermögen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe auch in Gegenwart von feinporigen Stoffen, wie sog. Bleicherde, Blutkohle u. dgl. bei gewöhnlicher Temperatur zu polymerisieren; so z. B. geht Amylen sehr leicht in Di- und Triamylen über. Pinen wird durch Floridaerde sogar so energisch polymerisiert, daß dabei sehr viel Wärme frei wird und die Flüssigkeit stürmisch aufkocht.

Sehr interessant ist es, daß unter Umständen die schon gebildeten Polymerisationsprodukte ihrerseits den Polymerisationsprozeß beschleunigen. So haben Stobbe und Posniak (Liebigs Ann. d. Chem, 371, 277) gefunden, daß frisch destilliertes Styrol beim Erhitzen auf 200° erst nach 7 Stunden polymerisiert; ein Styrol, welches 14 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt worden war, polymerisiert dagegen bei 200° sofort: kleine Mengen des Polymers, die sich beim Aufbewahren gebildet haben, scheinen katalytisch auf die übrige Masse des Styrols zu wirken. Spätere Versuche von Staudinger und Lautenschläger (Engler-Hoefers: Erdöl I, 418) zeigten, daß die Rolle solcher „Polymerisationszentra" (analog den Kristallisationszentra) auch Oxydationsprodukte der polymerisierenden Substanz spielen können. Diese Autoren erhitzten verschiedene Kohlenwasserstoffe in Atmosphäre von Kohlensäure bzw. Sauerstoff: im zweiten Falle erwies sich die Polymerisation stets

[1]) Petroleum 2, 915. [2]) Kolloid-Zeitschr. 11, 17.

viel intensiver als im ersten, obwohl immer nur sehr wenig Sauerstoff absorbiert wurde.

Was nun die Polymerisationserscheinungen innerhalb der eigentlichen Erdölderivate betrifft, so treffen wir solche schon beim Aufbewahren derselben an. So fand Engler[1]), daß das spezifische Gewicht eines galizischen Destillats beim Aufbewahren in einer gut verschlossenen Flasche im Laufe einiger Tage von 0,8601 auf 0,8612 gestiegen war; noch viel bedeutender — von 0,8912 auf 0,9008 — war das Steigen des spezifischen Gewichts bei einem anderen Destillat, aus Java-Erdöl. Ubbelohde beobachtete beim Aufbewahren eines frisch destillierten Mineralschmieröls in verschlossener Flasche nach drei Monaten ein Wachsen der Zähigkeit um 2%, nach einem weiteren Monat noch um 0,4%[2]). Ähnliche Veränderungen können nach sehr langem Aufbewahren auch in gereinigten Ölen auftreten; an einem, etwa 20 Jahre lang in einer gut verschlossenen Flasche und im Dunkeln aufbewahrten, gut gereinigten Maschinenöl habe ich das Anwachsen des spezifisches Gewicht von 0,906 auf 0,9091 und der Viskosität von 7,72 auf 7,86 (nach Nobel-Lamansky) konstatiert. Condrea[3]) stellte an verschiedenen rumänischen Kerosindestillaten eine rapide und ziemlich bedeutende Abnahme der Bromadditionsfähigkeit fest; die Abnahme war, wie auch zu erwarten, um so stärker, je höher die ursprüngliche Bromzahl und betrug schon nach Verlauf von 40 Stunden bis 13% des ursprünglichen Wertes. Ebenso beobachtete Conradson (Chemiker-Zeit. 1912, 1220) an einem Turbinenöl nach 1jähriger Arbeit eine Abnahme der Jodzahl von 11—12 auf 4 bis 5. Meyerheim[4]) wies in dunklen Eisenbahnölen nach längerem Aufbewahren eine beträchtliche Zunahme des Asphaltgehalts nach[5]).

Wenn somit alle diese Beobachtungen beweisen, daß die ungesättigten Verbindungen der Erdölprodukte zur Selbstpolymerisation neigen, so ist über den Verlauf dieser Vorgänge selbst noch gar nichts bekannt. Auch ist die Frage noch nicht aufgeklärt, inwieweit die eigentliche Polymerisation bei den Erdölprodukten von praktischer Bedeutung ist; es ist wahrscheinlich, daß ihre Rolle jedenfalls hinter derjenigen der Oxydationsprozesse weit zurückbleibt; so z. B. ist die bei den Zylinderölen gefürchtete und besonders bei schlecht gereinigten Ölen vorkommende Asphaltisierung und Bildung von Rückständen wesentlich als ein synthetisch oxydativer und nicht rein polymerisierender Prozeß aufzufassen; denn z. B. Schreiber[3]) stellte fest, daß ein Zylinderöl, das nach 24stündigem Erhitzen

---

[1]) Berichte 1897, 2358. [2]) Petroleum 2, 915. [3]) Rev. pétr. 1911, 61.
[2]) Chemiker-Zeit. 1910, 454.
[4]) Ähnliche Zunahme des Gehaltes an benzinunlöslichem Asphalt hat Holde nach längerem Aufbewahren in einem Rohöl von Wietze konstatiert; es erscheint aber als wenig wahrscheinlich, daß in einem Rohöl, dessen Geschichte ja nach Jahrtausenden zählt, noch solche Verbindungen geblieben sein sollen, die dann noch zur weiteren Polymerisation innerhalb weniger Jahre fähig wären; es ist viel wahrscheinlicher (auf welche Möglichkeit übrigens auch Holde selbst hinweist), daß die Asphaltzunahme durch den Luftsauerstoff, der in der zeitweilig zur Probeentnahme geöffneten Flasche über dem Erdöl vorhanden war, bewirkt wurde.
[5]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1910, 454.

bei 280° unter Luftzutritt zu einer festen, pergamentartigen Schicht verharzte, unter gleichen Bedingungen ohne Luftzutritt, in reiner Wasserdampfatmosphäre, ganz flüssig und auch sonst fast unverändert geblieben war. Eine sehr wichtige Rolle scheinen dagegen die Polymerisationsvorgänge in der Bildungsgeschichte der Erdöle gespielt zu haben, da die hochsiedenden Schmierölfraktionen sich höchstwahrscheinlich durch Polymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe des Protopetroleums gebildet haben.

Zaloziecki und Zielinsky[1]) haben interessante Versuche über die Polymerisierung und Asphaltbildung in Erdölen in Gegenwart verschiedener Katalysatore angestellt. Das Ausgangsprodukt war ein asphaltfreies galizisches Rohöl vom spez. Gew. 0,8539, mit 85,29 % C, 14,41 % H, 0,19 % S und 0,11 % O. Das Öl wurde mit 5 % eines Reagens versetzt und folgenderweise behandelt: a) 4 Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln gehalten; b) 80 Tage bei gewöhnlicher Temperatur dem Sonnenlicht ausgesetzt; c) 156 Stunden im Wasserbade erhitzt; d) 35 Stunden in zugeschmolzenem Rohr bei 140° C erhitzt. Folgende Resultate sind erhalten worden:

Reagens	Asphaltbildung in % des Rohöls			
	a	b	c	d
$FeCl_3$	0,87	2,12	1,13	0,64
$C_2H_5.ONa$	0,28	0,322	0,70	—
$AlCl_3$	1,28	3,46	7,94	6,28
$ZnCl_2$	0,63	3,06	2,10	2,48
P_2O_5	4,44	3,17	5,37	3,80
Cu_2Cl_2	0,86	1,12	1,24	0,96
$AlCl_3 + S$	—	—	—	6,37
$AlCl_3 + P$	—	—	—	6,33

Als wirkungslos erwiesen sich dagegen: Na, Na_2CO_3, MnO_2, Na_2S, S, BaS, Ba_2O_2 und P. Die größte Ausbeute an Asphalt — 10,28 % — wurde erhalten durch 60stündiges Erhitzen bei 150 bis 155° mit 5 % $AlCl_3$. Von diesem Asphalt lösten sich 6,04 % in Benzol auf, 0,14 % in CS_2, 4,10 % in $CHCl_3$.

Ein höchstinteressantes Polymerisationsverfahren ist das von de-Hemptinne erdachte und von den Stern-Sonneborn-Ölwerken vervollkommnete und technisch betriebene Prozeß der Behandlung von Ölen (sowohl Pflanzen, wie auch Mineralölen) mit dunkeln elektrischen oder sog. Glimmentladungen[2]). Man läßt dabei das Öl rotierende Elektroden berieseln und unterwirft es bei einer Temperatur von 60 bis 80° der Einwirkung von Entladungen mit etwa 1000 Stromstößen pro Sekunde, bei einer Spannung von 4300 bis 4600 Volt. Damit dabei keine Oxydation stattfinde, wird der Kessel, in dem der Prozeß vor sich geht, mit verdünntem Wasserstoff (etwa 60 bis 65 mm Hg-Druck) gefüllt. Als Resultat solcher Behandlung tritt eine enorme Zunahme

[1]) Verh. d. internat. Kongreß f. angew. Chemie 1912; nach Journ. of soc. chem. Ind. 1912, 863.

[2]) D. R. P. 234543 und 236294; vgl. auch Friedrich: Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ing. 1921, 1171.

der Viskosität ein: es können z. B. Öle mit einer Viskosität $E_{100} = 40$ und darüber hergestellt werden. Es müssen also weitgehende Polymerisationen dabei stattfinden. Der Mechanismus dieses sog. „Voltol"-Prozesses ist noch nicht in allen Stücken klargelegt. Wesentlich dabei soll nach Nernst die Stoßwirkung von Gasionen sein, die bei der Glimmentladung gebildet werden; indem diese Ionen mit großer Wucht auf die Ölmoleküle anprallen, schleudern sie aus diesen einen Teil der Wasserstoffatome heraus, wobei natürlich ungesättigte Reste verbleiben, die dann unter sich zu grösseren Molekülen zusammentreten. Diese Erklärungsweise wird durch interessante Versuche Eichwalds[1]) mit freier Ölsäure gestützt. Es erwies sich nämlich, daß nicht nur die Einwirkung von Glimmentladungen auf diese Säure bedeutende Zunahme des mittleren Molekulargewichts[2]) und eine Abnahme der Jodzahl zur Folge hat — was natürlich auf Polymerisationsvorgänge hinweist, sondern daß auch, und zwar sogar in Stickstoffatmosphäre, also unter völligem Abschluß von Wasserstoff, ganz bedeutende Mengen (bis 11 %) Stearinsäure gebildet werden. Der zur Überführung von Öl- zu Stearinsäure benötigte Wasserstoff kann ja in diesem Falle nur aus den Molekülen der Ölsäure selbst herstammen, und zwar am wahrscheinlichsten auf die von Nernst angegebene Weise. Daß solcher Mechanismus auch der Polymerisation von Mineralölen nach dem Voltol-Verfahren zugrunde liegt, ist um so plausibler, als die zur Behandlung kommenden Mineralöle sehr arm an echten ungesättigten Verbindungen sind; es ist daher, ohne die Annahme einer vorhergehenden Wasserstoffabspaltung, gar nicht einzusehen, wieso es überhaupt zu einer so weitgehenden Polymerisation kommen kann. Es ist noch interessant, daß die Polymerisation im Voltol-Prozeß am Anfange sehr langsam vor sich geht und nur allmählich sich beschleunigt; setzt man aber einige Menge des bereits polymerisierten Öles dem frischen zu, so soll der Prozeß von Anfang an einen viel schnelleren Verlauf nehmen: wir hätten es also wiederum mit Polymerisationszentra zu tun. Es sei auch schon hier darauf hingewiesen, daß die nach dem beschriebenen Verfahren gewonnenen „Voltol"-Öle (auch „huiles éléctrion" genannt) besonders wertvolle Schmiereigenschaften besitzen, worüber noch weiter die Rede sein wird; der Flammpunkt der Öle nimmt allerdings bei der Voltolisierung nur ganz unbedeutend zu.

Es soll schließlich darauf hingewiesen werden, daß die in Erdölen und Erdölprodukten vor sich gehenden Polymerisationsprozesse nicht umkehrbar sind, also die Polymerisate beim Erhitzen nicht zu ursprünglichen Produkten (wie es z. B. das polymere Styrol tut), sondern nach ganz anderen Richtungen zerfallen; nach der Terminologie von Kronstein haben wir es hier mit „mesomorpher" Polymerisation zu tun — im Gegensatz zu der umkehrbaren „euthymorphen".

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1922, 505.

[2]) Es sind von Eichwald aus der voltolisierten Ölsäure Bestandteile mit mittlerem Molekulargewicht 6000 (allerdings in Benzollösung bestimmt) ausgeschieden worden.

Lichtwirkung. Alle Erdölprodukte sind dem Einflusse des Lichtes mehr oder weniger leicht zugänglich. Dieser Einfluß erstreckt sich sowohl auf verschiedene Reaktionen der Mineralöle mit anderen chemischen Körpern, wie auch auf reine Mineralöle an und für sich. Was den ersten Punkt betrifft, so sind es hauptsächlich Oxydationsprozesse, die, wie wir schon gesehen haben, durch Lichtwirkung stark beschleunigt werden (vgl. auch weiter Kapitel über die Schwefelsäureraffination). Aber auch in Abwesenheit von Sauerstoff oder jedenfalls ohne freien Luftzutritt übt das Sonnenlicht einen ziemlich bedeutenden Einfluß auf viele Mineralöle aus. Das allgemeine Resultat einer längeren Lichtwirkung, sowohl mit, wie ohne freien Luftzutritt, ist stets ein Vergilben der Mineralöle. Dauert aber die Belichtung nur kurze Zeit, so kann sie umgekehrt eine Aufbesserung der Farbe des Mineralöls zur Folge haben. Sehr interessante Versuche hat darüber Ostrejko[1]) angestellt. Ein Kerosin, dessen Farbe ursprünglich mit 115 mm einer bestimmten Farbenskala bemessen wurde, zeigte nach verschiedener Belichtungsdauer (direktes Sonnenlicht) folgende Farbenwerte:

nach $^1/_4$ Stunde	132 mm	nach $1^1/_4$ Stunde	120 mm
„ $^1/_2$ „	133 „	„ $1^1/_2$ „	111 „
„ $^3/_4$ „	139 „	„ 2 „	96 „
„ 1 „	133 „	„ 3 „	71 „

usw.

Nach $^3/_4$stündiger Belichtung war somit eine ziemlich bedeutende Farbenaufbesserung eingetreten, der aber dann eine Vergilbung folgte. Besonders interessant ist aber, daß das Kerosin, das gleich nach Erreichen der maximalen Farbenaufbesserung durch Belichtung wieder ins Dunkle gebracht wurde, hier dennoch nachdunkelte und nach 3 Tagen sogar viel gelber wurde, als es vor der Belichtung war: die ursprüngliche Farbe des Kerosins betrug 121 mm, nach 35 Minuten im Sonnenlichte 152 mm, dann im Dunkeln über Nacht 115 mm, nach weiteren 24 Stunden 106 mm, nach folgenden 24 Stunden 96 mm; wir haben hier einen interessanten Fall einer sehr nachhaltenden photochemischen Induktion vor uns.

Wird die Belichtung früher unterbrochen, als das Maximum der Entfärbung erreicht worden ist, so kann diese photochemische Induktion auch ausbleiben und das belichtete Produkt den erreichten Grad der Entfärbung dauernd behalten. Es ist ja bekannt, daß das Bleichen mittels Sonnenlicht in der Industrie der Wachse, vegetabilischen Öle usw. eine bedeutende Rolle gespielt hat und zum Teil noch spielt. In der Erdölindustrie ist diese Methode weniger verbreitet, wird aber doch hier und da (z. B. in Nordamerika bei der Herstellung von hellen Schmierölen) benutzt. Vollständige Entfärbung unter gleichzeitiger Flockenausscheidung, beobachtete Lidow nach kurzem Belichten (in zugeschmolzenem Rohre) eines gelbgefärbten Benzin, weches durch Pyrogenisation (s. weiter) erhalten worden und sehr reich an ungesättigten Verbindungen war (Jodzahl = 190). Der Chemismus der sich hier

[1]) Berichte 1902, 4150. [2]) Trudi Bakuer techn. Ges. 1895, Nr. 2 bis 4.

abspielenden Prozesse ist leider noch ganz unbekannt; daß die Mitwirkung von Sauerstoff dabei nicht unumgänglich ist, zeigen Versuche von Stobbe[1]), der fand, daß durch die Lichtwirkung solche Prozesse, bei denen ungesättigte Verbindungen sich unter Aufhebung der Doppelverbindungen dimerisieren, beschleunigt, bzw. erst realisiert werden können. Da die Doppelbindungen zu den Chromophoren gehören, so kann solche Dimerisation eine Entfärbung zur Folge haben; so z. B. fand Stobbe, daß das gelbe Cinnamylidenazetophenon $C_5H_5COCH_2CH=CHC_6H_5$ unter der Lichteinwirkung in das farblose dimere Diketon

$$\begin{array}{l} C_6H_5COCH_2CH—CHC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \\ C_6H_5COCH_2CH—CHC_6H_5 \end{array}$$

übergeführt wird.

Ebenso geht das gelbe Azenaphtenylen $C_{10}H_6\langle_{CH}^{CH}\rangle$ bei Belichtung ins farblose Dimere $C_{10}H_6\langle_{CH—CH}^{CH—CH}\rangle C_{10}H_6$ über. (Dziewonski u. Rapalski, Berichte 1912, 249). Nach Guiselins Meinung[2]) kann die Entfärbung der Erdölprodukte unter Einwirkung von Sonnenstrahlen dadurch hervorgerufen werden, daß die im Öl aufgelösten harzartigen u. dgl. gefärbten Stoffe bei Belichtung in unlöslichen Zustand übergehen (analog der bekannten Lichtwirkung auf syrischen Asphalt). Zur Bestärkung dieser Ansicht führt Guiselin folgenden Versuch an: ein gereinigtes rumänisches Kerosin mit einer Farbe, die der Farbe einer Lösung von 0,0003% $K_2Cr_2O_7$ entsprach, wurde nach langem Aufbewahren in einem Eisengefäß tiefgelb, bis 0,005% $K_2Cr_2O_7$; dann aber, nachdem es 10 Minuten lang in der Sonne gestanden hatte, gewann es seine ursprüngliche Farbe wieder. Dunkle Mineralöle sind der Lichtwirkung, dank ihrer Undurchdringlichkeit für Lichtstrahlen, nur in geringem Maße unterworfen.

Was die spezifische Wirkung der Lichtstrahlen von verschiedener Wellenlänge betrifft, so zeigen uns die Beobachtungen Ostreikos (l. c.), daß, wie bei den meisten photochemischen Reaktionen, die blaue Hälfte des Spektrums auch hier eine viel größere Aktivität besitzt, als die rote.

Interessant wäre es, das Verhalten der Erdölprodukte gegenüber ultravioletten Strahlen zu untersuchen; D. Berthelots und Gaudeschons Versuche[3]) zeigen, daß gasförmige Kohlenwasserstoffe (Äthylen,

---

[1]) Berichte 1911, 960.

[2]) Mat. gr. 1913, 3174; es wäre richtiger, wie mir scheint, nicht vom Übergang der Harze in unlöslichen Zustand und umgekehrt zu sprechen, sondern vom Zusammentritt der Harzmoleküle zu größeren Komplexen unter Lichtwirkung und ihrer Rückdesintegration im Dunkeln. Möglich ist auch, daß wir es hier mit einer umkehrbaren photochemischen Reaktion der Polymerisation zu tun haben, wie z. B. bei der Verwandlung unter Lichtwirkung des fluoreszierenden Anthrazens in das nicht fluoreszierende Dianthrazen und Rückverwandlung in der Dunkelheit (siehe Luther u. Weigert: Zeitschr. f. physikal. Chem. 66). [3]) C. R. CLV, 521.

Azethylen und, in Gegenwart von Sauerstoff, auch Methan) unter der Einwirkung dieser Strahlen sehr bedeutende Veränderungen erfahren, indem sie flüssige und feste Produkte bilden. Svedberg[1]) hat beim Belichten von Pentan und Benzol mit ultravioletten Strahlen das Auftreten von Submikronen beobachtet; es scheint, daß diese Strahlen komplizierte Reaktionen der Spaltung mit nachfolgender Kondensation der Spaltungsprodukte zu umfangreichen Kolloidmolekülen hervorgerufen haben. Laut einem Patent von Elllis[2]) vernichten die ultravioletten Strahlen bei erhöhter Temperatur die Fluoreszenz von Mineralölen und rufen die Polymerisation der ungesättigten Bestandteile hervor, welche nun in Form von Harz ausgeschieden werden.

Wie Zelinski[3]) fand, rufen auch die Strahlen der radioaktiven Stoffe bei längerer Wirkungsdauer zum Teil eine Zersetzung von Kohlenwasserstoffen, zum Teil eine Bildung von komplizierten Polymerisationsverbindungen hervor. Zelinski nimmt sogar an, daß solche Prozesse auch bei der Entstehung von Erdölen mitgewirkt haben konnten.

Was schließlich die Frage betrifft, welche Bestandteile des Erdöls und der Erdölprodukte am leichtesten der Lichtwirkung unterliegen, so sind es nach allgemeiner Meinung die ungesättigten Verbindungen. Jedenfalls ist es zweifellos, daß je besser irgend ein Erdölprodukt gereinigt ist (d. h. je vollkommener die ungesättigten Verbindungen aus dem Produkt entfernt sind), desto widerstandsfähiger ist es gegen Lichtwirkung. Neulich jedoch hat Brooks[4]) darauf hingewiesen, daß nicht die ungesättigten, sondern die Schwefelverbindungen die Hauptschuld an dem Verderben der Erdölprodukte in der Sonne tragen; er behauptet, daß sogar Benzin, welches durch pyrogenetische Zersetzung schwerer Öle erhalten wird, d. h. sehr reich an ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist, sich sehr gut in der Sonne und bei Luftzutritt hält, wenn es vorher von Schwefelverbindungen mittels Natrium oder Plumbat usw. befreit worden war.

Bei längerer Einwirkung zerstört das Licht auch jene Stoffe, welche die Fluoreszenz der Erdölprodukte bedingen (d. h. wahrscheinlich polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe); so z. B. verlor Bakinisches Kerosin vollständig seine Fluoreszenz, nachdem es während eines ganzen Sommers in der Sonne gestanden und nachher mit starker (aber nicht rauchender) Schwefelsäure entfärbt worden war.

Durch die Einwirkung von Licht können auch andere Reaktionen realisiert oder befördert werden, so z. B. die Absorption durch Petroleum von Stickstoff und Wasserstoff (Ostrejko, l. c.); ob dabei eine einfache Lösung oder auch chemische Bindung stattfindet, ist übrigens nicht bekannt. Diese Absorption war um so schwächer, je besser das Kerosin gereinigt worden, d. h. je mehr es von ungesättigten und harzigen Verbindungen befreit worden war. Rostomjan (Neft. Djelo 1900, 19) setzte Kerosin während 8 Tage in Kohlensäure-

---

[1]) Kolloid-Zeitschr. VI, 135. [2]) Amerik. Pat. 1089359.
[3]) Recueil des travaux chim. des Pays-Bas XLI, 613, nach Chem. Zentralbl. 1923, I, 307. [4]) Petr. Rev. 1916, 52.

atmosphäre dem Sonnenlicht aus und fand, daß es mehr vergilbte, am spezifischen Gewicht mehr zunahm und stärker sauer wurde als dasselbe Kerosin, welches daneben in einem mit Watte verstopften Zylinder gestanden war: das ursprüngliche Kerosin hatte spez. Gew. 0,8215 und Säuregrad 0,00205% SO_3; nach 8-tägiger Belichtung unter Luftzutritt — spez. Gew. 0,8218 und Säuregrad 0,00934% SO_3, in CO_2-Atmosphäre — spez. Gew. 0,8295 ung 0,01404% SO_3.

Auf sehr dunkle Öle scheint die Belichtung unter gewöhnlichen Umständen keinen Einfluß auszuüben; wenigstens fand Meyerheim[1]) nach achtmonatigem Aufbewahren zweier dunkler Eisenbahnöle im Dunkeln und im zerstreuten Tageslichte fast dieselbe Zunahme des Asphaltgehaltes; die Belichtung wäre somit hier ohne Einfluß auf den Polymerisationsvorgang geblieben; dieses läßt sich wohl dadurch erklären, daß das Licht, eben infolge der sehr dunklen Farbe der Öle, nur in die äußersten Schichten durchdringen konnte; es wäre daher interessant, ähnliche Versuche mit dunklen Ölen in dünnen Schichten oder in Bewegung zu wiederholen.

c) Sauerstoffverbindungen.

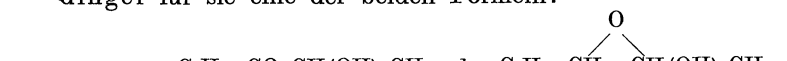
Der Sauerstoffgehalt der Erdöle unterliegt, selbst bei Ölen derselben Provenienz, sehr großen Schwankungen, was in der leichten Oxydierbarkeit der Rohöle seine Erklärung findet. Ein gutes Beispiel solcher Oxydation durch Luftsauerstoff geben die Analysen der Hannoverschen Öle von St.-Claire Deville; im Rohöl von Wietze aus 50 m Tiefe fand dieser Forscher 2,4% O, im Öl von Oberg aus 12 m Tiefe 4,1% O, im Öl von Edesse, von der Oberfläche geschöpft, 6,9%. Die Angaben über Sauerstoffgehalt können daher nur dann von Bedeutung sein, wenn man weiß, daß das betreffende Öl frisch, oder jedenfalls unter Luftabschluß aufbewahrt, analysiert wurde. Leider kann man dies von den meisten, besonders älteren Literaturangaben nicht sagen, wodurch ihr Wert für die Kenntnis der Zusammensetzung der Rohöle bedeutend beeinträchtigt wird. Dieses um so mehr, als die Zahlen für den Sauerstoffgehalt nicht auf direktem Wege, sondern als Differenzen zwischen 100 und den Summen von C, H, N und S, oft sogar nur von C und H, ermittelt werden, so daß alle Fehler der Analysen auf Rechnung von Sauerstoff fallen[2]). Es mag daher unnütz sein, hier die Analysendaten verschiedener Autoren anzuführen; der Sauerstoffgehalt von nicht oberflächlich gelegenen Rohölen ist im allgemeinen gering, nicht über 0,5%.

---

[1]) Chemiker-Zeit. 1910, 454.

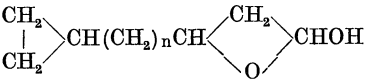
[2]) Die indirekten älteren Bestimmungen des Sauerstoffs in den Erdölen und ihren Derivaten sind um so weniger zuverläßlich, als Naphthene bei ihrer Verbrennung im Analysierofen ungemein leicht Azetylen abspalten, das dann durch das Kupferoxyd unverändert passiert; dieser Umstand ist aber erst im Jahre 1887 von Baeyer bemerkt worden. Durch Ungenauigkeit der Analyse kann wahrscheinlich auch die sehr sonderbare Behauptung Markownikows und Ogloblins erklärt werden, die in der zwischen 220 und 230° siedenden Fraktion aus Balachany-Erdöl nach Auswaschen mit Alkali noch 5,21% Sauerstoff gefunden haben wollen.

Erdölsäuren. Neben ganz kleinen Mengen Ameisensäure, Essigsäure und vielleicht noch anderer Säuren der Fettreihe bilden die sog. Naphthensäuren den bei weitem überwiegenden Bestandteil dieser Gruppe. Zum ersten Male wurden diese Verbindungen im Erdöl von Surachany von Eichler[1]) nachgewiesen, der 12 verschiedene, näher aber nicht untersuchte, Säuren isolierte und ihnen die allgemeine Formel der Fettsäuren $C_mH_{2m}O_2$ beilegte. Fast gleichzeitig mit Eichler befaßten sich Hell und Meidinger[2]) mit dem sauren Bestandteil des rumänischen Erdöls, aus dem sie, nach Überführung mittels HCl-Gas in Äthylester, wiederholter Fraktionierung des Estergemisches und Verseifung des Esters, eine bei 250 bis 260° unzersetzt siedende Säure von Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_2$ isolierten. Da diese Verbindung die Eigenschaften von ungesättigten Säuren der Ölsäurereihe nicht besaß, eine verhältnismäßig schwache Azidität zeigte und bei der Oxydation mit Chromsäure oder verdünnter Salpetersäure neben Essigsäure eine gegen Brom beständige Säure $C_9H_{16}O_2$ ergab, haben Hell und Meidinger für sie eine der beiden Formeln:



vorgeschlagen.

Als Laktoalkohole, z. B. nach der Formel



wurden die, inzwischen von Markownikow mit dem Namen Naphthensäuren belegten Säuren auch von Zaloziecki[3]) und Charitschkoff[4]) aufgefaßt. Den Hauptbeweis für das Vorhandensein einer alkoholischen Hydroxylgruppe in den Naphthensäuren sieht Zaloziecki, neben dem schwach sauren Charakter dieser Verbindungen, in dem Umstande, daß sie mit Jod und rotem Phosphor Jodide — z. B. $C_{10}H_{17}JO$ — bilden; außerdem lösen sie sich in konzentrierter Schwefelsäure und werden beim Verdünnen mit Wasser wieder ausgeschieden, was Zaloziecki durch Bildung von labilen Schwefelsäureestern und Rückspaltung dieser durch Wasser erklärt. Charitschkoff wollte die Laktonformel außerdem dadurch stützen, daß die Naphthensäuren die Rosenthalersche Reaktion zeigen und daß ihre Chlorüre gegen Wasser und Alkalien ziemlich beständig sind, bei der Hydrolyse aber, neben ursprünglichen Säuren, auch noch aromatisch riechende Verbindungen unbekannter Zusammensetzung ergeben.

Diese Argumente werden aber den Gegenbeweisen von Aschan und Markownikow, die zugunsten der wahren Karboxylsäurennatur der Naphthensäuren sprechen, kaum Stand halten können. Markownikow[5]) faßte bereits in seiner ersten Arbeit die Naphthensäuren,

---

[1]) Bull. de la soc. natural. Moscou 46, 274, 1874. [2]) Berichte 1874, 1216; 1877, 455. [3]) Berichte 1891, 1808; Chemiker-Zeit. 1892, 905. [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1897, 691. [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1883.

deren Zusammensetzung sich durch die allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ darstellen ließ, als Karboxylderivate der Naphthene auf, ohne allerdings positive Beweise dafür vorbringen zu können. Seine späteren Arbeiten[1]) aber, sowie die Untersuchungen von Aschan[2]), Zielinsky[3]) u. a., lassen an dem Vorhandensein der Karboxylgruppe in den Naphthensäuren kaum noch zweifeln. Vor allem spricht dafür die leichte Bildung von Amiden aus Naphthensäurechloriden oder Estern mit Ammoniak, d. h. unter Umständen, die eine molekulare Umlagerung so gut wie ausschließen; daß man aber dabei wirklich Säureamide erhält und nicht Amidoketone oder Oxysäureamide, die sich auch aus Laktoalkoholen bilden könnten, beweist ihre leichte Überführbarkeit in Amine nach der Hofmannschen Reaktion (Einwirkung von Hypobromit); aus dem Amid der Oktonaphthensäure $C_7H_{13}.CONH_2$ hat Aschan auf diese Weise ein Heptanaphthenamin $C_7H_{13}NH_2$ erhalten; ebenso konnte Markownikow die Heptanaphthensäure $C_6H_{11}.CO_2H$ durch das Amid $C_6H_{11}.CONH_2$ in ein Hexanaphthenamin $C_6H_{11}NH_2$ überführen, das sich mit dem aus Methylpentamethylen durch Nitrierung und Reduktion erhaltenen Amin $CH_3.C_5H_8.NH_2$ als identisch erwies. Die Amide können auch durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid in entsprechende Nitrile übergeführt werden, die beim Kochen mit verdünnter SO_4H_2 die ursprünglichen Säuren wieder ergeben.

Nicht weniger schwer wiegt zugunsten der Karboxylformel die Tatsache, daß die Naphthensäuren mit so großer Leichtigkeit mit Alkoholen zu Estern und mit Glyzerin zu Glyzeriden zusammentreten, was weder Alkohole, noch Laktoalkohole tun. Auch lassen sich die Naphthensäureester nach dem bekannten Verfahren von Bouveault und Blanc zu entsprechenden Alkoholen reduzieren[4]). Schließlich spricht das ganze Verhalten der Naphthensäuren bei der Salzbildung für ihre Karboxylsäurenatur: sie lassen sich in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Phenolphthalein mit fixen Alkalien ziemlich scharf titrieren; ihre Alkalisalze ähneln in ihrem Seifencharakter den Alkalisalzen der Fettsäuren; durch doppelten Umsatz mit Salzen der Erdalkalien oder der Schwermetalle lassen sich die Alkalisalze in entsprechende Salze anderer Metalle überführen; alle Schwermetallsalze sind sehr beständig, lassen sich mit Wasser unzersetzt kochen usw. Was die schwache Azidität der Naphthensäuren betrifft, so ist zu berücksichtigen, daß auch die höheren Fettsäuren keine starke Azidität besitzen und daher in wässeriger Lösung mehr oder weniger bedeutende Hydrolyse zeigen; allerdings werden die wässerigen Lösungen der Fettsäuresalze durch Kohlensäure unter Atmosphärendruck nicht zersetzt, während die Lösungen der Naphthensäuresalze dabei eine partielle Zersetzung erleiden; dies braucht aber nicht durchaus als das Zeichen einer viel schwächeren Azidität zu gelten, sondern kann

---

[1]) Berichte 1897, 1224; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1887, 156; 1899, 241.
[2]) Berichte 1890, 867; 1891, 2710; 1892, 3661. [3]) Berichte 35, 2687.
[4]) Petroff: Journ. russ. phys.-chem. Ges. XXXXIII, 1198.

auch verschiedene Löslichkeitsverhältnisse zur Ursache haben; die Tatsache, daß Naphthensäuren umgekehrt aus kohlensauren Salzen Kohlensäure vertreiben und sogar aus trocknen Chloriden bei gewöhnlicher Temperatur etwas Salzsäure verdrängen, beweist vielmehr, daß *ihre Azidität nicht abnorm schwach ist*[1]).

Wenn man nun noch bedenkt, daß Naphthensäuren weder Brom- oder Chlorwasserstoff addieren, noch der Einwirkung vom kalten Permanganat unterliegen, noch zu entsprechenden Laktonen sich oxydieren lassen und überhaupt in ihrem Verhalten der Laktoalkoholformel in keiner Beziehung entsprechen, so wird man diese zugunsten der Karboxylsäureformel wohl aufgeben müssen. Damit will ich aber nicht die Möglichkeit des Überganges der Naphthensäuren (besonders der höheren) in tautomere Formen bestreiten. Einen Beweis der Existenz solcher tautomerer Formen, mit Charakter von Anhydriden, erblicken Istrati und Teodorescu (Rev. Pétr. 1912, 134) darin, daß die Löslichkeit des frisch reduzierten Kupfers in verschiedenen Erdölfraktionen ihrem Säuregrad nicht proportional ist. Die Fraktion 250—275°, mit dem höchsten Säuregrad, löste am wenigsten Kupfer auf und blieb darauf noch stark sauer; die genannten Autoren erklären dies dadurch, daß ein Teil der Naphthensäuren bei der Destillation in Anhydridformen übergehen, welche zwar mit Alkali reagieren, das Kupfer aber aufzulösen nicht imstande sind.

Eine andere, bisher noch nicht endgültig gelöste Frage ist die über die Natur des mit dem Karboxyl verbundenen Restes. Markownikow faßte Naphthensäuren als Karboxylsäuren der Naphthene, also $C_nH_{2n-1}.CO_2H$, auf. Als bester Beweis dafür kann der oben erwähnte Übergang von Naphthensäuren zu Naphthenylaminen gelten:

$$C_nH_{2n-1}CO_2H \longrightarrow C_nH_{2n-1}CONH_2 \longrightarrow C_nH_{2n-1}NH_2;$$

auch spricht dafür die Möglichkeit, Naphthensäuren durch Erhitzen mit Phosphor und Jodwasserstoff zu entsprechenden Naphthenen zu reduzieren; so erhielt Aschan durch Reduktion der Oktonaphthensäure ein mit dem Oktonaphthen von Markownikow identisches Naphthen; allerdings ist diese Umsetzung nicht streng beweisend, denn erstens ergibt sie keine hohen Ausbeuten, zweitens sind dabei molekulare Umlagerungen nicht ausgeschlossen. Gegen die Zugehörigkeit der mit Karboxyl verbundenen Reste der Naphthensäuren zur Hexamethylengruppe wird gewöhnlich der Umstand angeführt, daß synthetische Säuren mit Hexamethylenring kristallinisch sind und spez. Gew. über 1 besitzen, während Naphthensäuren flüssig und leichter als Wasser sind. Aber, erstens gibt es auch synthetische Hexamethylensäuren, welche flüssig sind und spez. Gew. unter 1 besitzen, wie die Hexahydrotoluylsäure von Zelinsky, mit $d_4^{20} = 0{,}9875$. Zweitens, hat Herr (Bakuer Trudi 1917, 1) aus dem Wasser des Bijuk-Schorsees (bei Baku), wohin alle Bohrwässer des Balachanyfeldes abgeführt werden, Naphthensäuren mit spez. Gew. über 1 (z. B. $d_{27,5}$

[1]) Nach Budowski (Naphthensäuren, 89) vermögen Naphthensäuren in schwachem Grade sogar Na_2SO_4 zu zersetzen.

= 1,0928) ausgeschieden. Es ist schließlich auch eine ältere Beobachtung Markownikows (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1898, 52) zu berücksichtigen, wonach die kristallinische Hexahydrokuminsäure bei der Destillation sich zu einer flüssigen isomerisiert; es ist daher nach Markownikow wohl möglich, daß im Rohöl auch kristallinische Naphthensäuren enthalten sind, die aber bei der Destillation zu flüssigen isomerisiert werden.

Flüssig und auch in größerer Kälte nicht erstarrend sind die von verschiedenen Forschern synthetisch dargestellten Karbonsäuren des Pentamethylenringes; und als solche faßte daher Aschan die Naphthensäuren auf. Für das niedrigste bisher isolierte Glied der Reihe, die Heptanaphthensäure, ist die Zugehörigkeit zum Pentamethylenring von Markownikow mit sehr großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen worden; dieser Forscher konnte nämlich aus dem Heptanaphthensäureamid, wie oben gezeigt, das Amin $C_6H_{11}NH_2$ darstellen, das mit dem Amin des Methylpentamethylen identisch ist; der Heptanaphthensäure kommt demnach die Formel $CH_3 . C_5H_8 . COH_2$ zu, und zwar, da die von Perkin synthetisch gewonnene Ortho-Methylpentamethylenkarbonsäure das spez. Gewicht 1,02 hat, die Heptanaphthensäure aber nur 0,950, stehen in dieser das Methyl und das Karboxyl höchstwahrscheinlich in der Metastellung zueinander.

Der Umstand, daß auch die anderen bekannten, synthetisch dargestellten Karbonsäuren des Pentamethylenringes schwerer sind als Wasser, die Naphthensäuren dagegen leichter, kann in verschiedenen Struktur- oder vielleicht auch sterischen Verhältnissen seinen Grund haben. Diese Verschiedenheit der spezifischen Gewichte hat letzthin Charitschkoff[1]) bewogen, für Naphthensäuren die allgemeine Formel von Naphthenessigsäuren in Vorschlag zu bringen[2]). Eine solche Säure — $CH_3 . C_5H_{10} . CH_2 . CO_2H$ — wurde vor 20 Jahren von Zielinsky und Alexandrowa[3]) aus Brommethylhexamethylen und Natriummalonsäureester nach dem Schema:

$$CH_3 . C_6H_{10}Br + CHNa(CO_2R)_2 \longrightarrow CH_3 . C_5H_{10} . CH(CO_2R)_2 \longrightarrow CH_3 . C_6H_{10} . CH_2 . CO_2H,$$

als ein Öl vom spez. Gewicht 0,9827, erhalten. Leider sind die Naphthenessigsäuren sonst nicht näher untersucht worden, so daß ihre Verwandtschaft mit Naphthensäuren jedenfalls noch unsicher ist.

Schließlich ist zu erwähnen, daß Tschitschibabin aus dem Naphthensäurenrohgemisch auch Säuren der Essigsäurereihe (z. B. zwei Isomere $C_7H_{14}O_2$) isoliert hat.

Die meisten Forscher, die sich mit der Untersuchung von Naphthensäuren befaßt haben, benutzten dazu Säuregemische, die nicht direkt aus den Rohdestillaten, sondern aus diesen erst nach vorangegangener Raffination mit konzentrierter Schwefelsäure ausgelaugt

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1909, 1150.

[2]) Bruhn (Chemiker-Zeit. 1898, 900) hatte übrigens schon vor Charitschkoff für die Heptanaphthensäure die Formel $C_5H_9 . CH_2 . CO_2H$ vorgeschlagen.

[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1901, 741.

wurden. Es sind daher Behauptungen aufgestellt worden, daß solche Säuren mit den ursprünglichen Naphthensäuren des Erdöls gar nicht identisch seien. So kam Schultz[1]) auf Grund seiner Versuche mit galizischen Kerosindestillaten zum Schlusse, daß diejenigen Säuren, die im Rohöl enthalten sind und bei der Destillation in die Rohdestillate übergehen, bei der Behandlung der letzteren mit konzentrierter Schwefelsäure von dieser vollständig aufgelöst werden, und daß die Naphthensäuren, die bei der Natronreinigung der mit Schwefelsäure vorbehandelten Destillate in Natronlauge übergehen, durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe durch Schwefelsäure neu entstehen. Der wichtigste Versuch von Schultz war folgender: je 100 g eines Destillats verbrauchten bei der Neutralisation vor der Säuerung 63 mg NaOH, nach der Reinigung mit 3% konzentrierter Schwefelsäure und gründlichem Auswaschen mit Wasser 26 mg NaOH; andererseits verbrauchten 100 g desselben Destillats, das zuerst von seinen Säuren durch Auslaugen mit NaOH befreit, dann mit 3% konzentrierter SO_4H_2 behandelt und mit Wasser ausgewaschen worden war, auch 24 mg NaOH. Man müsse daraus schließen, daß die diesem Verbrauch von Alkali entsprechenden Säuren durch Einwirkung von Schwefelsäure und zwar — da Sulfosäuren sich mit Wasser leicht auswaschen lassen —, durch Oxydation der Erdölkohlenwasserstoffe neugebildet seien.

Demgegenüber ist schon Aschan[2]) mit der schwerwiegenden Bemerkung aufgetreten, daß eine Oxydation der Kohlenwasserstoffe mittels Schwefelsäure zu Karbonsäuren in der organischen Chemie sonst noch nie beobachtet wurde und deshalb auch hier recht unwahrscheinlich ist, besonders wenn man die Arbeitsbedingungen: sehr kleine Proportion der Schwefelsäure und Fehlen jeglicher Erwärmung, in Betracht zieht. Auch konnte ich an Rohdestillaten aus Baku die von Schultz angegebenen Resultate keineswegs bestätigen; vielmehr zeigte sich, daß ein mit Natronlauge entsäuertes Kerosindestillat nach Behandlung, nicht nur mit konzentrierter, sondern selbst mit 3,6% rauchender Schwefelsäure (mit 10% SO_3) und gründlichem Auswaschen mit Wasser nur ganz unbedeutende Mengen Säure enthielt. Ebenso fand auch Charitschkoff (Neft. Djelo 1905, 518) im Kerosindestillat von Grosny, nach Ausscheidung der Naphthensäuren und Behandlung mit 2% H_2SO_4, nach Auswaschen mit Wasser nur einen minimalen Säuregrad = 0,0031% SO_3. Andererseits erwies sich das Säuregemisch, das aus dem Kerosindestillat nach vorangegangener Behandlung mit konzentrierter SO_4H_2 ausgelaugt und durch Auswaschen mit Wasser von den gebildeten Sulfosäuren befreit wurde, mit dem aus dem ungesäuerten Rohdestillat direkt erhaltenen in allen Eigenschaften wesentlich identisch: die Säurenzahlen waren 287, bzw. 291; die spezifischen Gewichte 0,976 bzw. 0,977; die entsprechenden Salze dieser und jener Säuren waren nicht voneinander zu unterscheiden. Möglicherweise liegt die Ursache der Divergenz meiner Versuche und derjenigen von Schulz im verschiedenen chemischen Charakter der galizischen bzw. der Bakuer De-

[1]) Chemiker-Zeit. 1908, 55 und 729. [2]) Chemiker-Zeit. 1908, 596 und 772.

stillate: die ersteren lassen sich nämlich viel leichter oxydieren; so z. B. hatte ein frisches galizisches Kerosindestillat einen Säuregrad 0,05 %, nach 20 Tagen Aufbewahrung in einer halbverschlossenen Flasche (aber nicht im Sonnenlicht) 0,16 % SO_3.

Durch soeben beschriebene Versuche wird — wenigstens für die Naphthensäuren der Kerosinfraktionen — auch die von Pyhälä[1]) aufgestellte Behauptung widerlegt, daß die aus den mit Schwefelsäure raffinierten Destillaten ausgelaugten Naphthensäuren nicht mit den in den Rohdestillaten vorhandenen Säuren identisch, sondern ihre Sulfo- bzw. Oxyderivate seien. Die Naphthensäuren der höheren Erdölfraktionen scheinen allerdings der sulfonierenden Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure viel leichter zu unterliegen.

Bevor ich nun zur näheren Beschreibung der Naphthensäuren übergehe, will ich noch einige Worte über die Nomenklatur dieser Säuren sagen. Etwas verwirrend wirkt hier der Umstand, daß zwei verschiedene Benennungsweisen im Gebrauche sind, die beide sich auf die Zahl der Kohlenstoffatome beziehen. Während aber die eine die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome berücksichtigt, zieht die andere nur die Zahl der Kohlenstoffatome des mit Karboxyl verbundenen Restes in Betracht. So z. B. heißt die Säure $C_7H_{12}O_2$ nach der ersten Benennungsweise Heptanaphthensäure, nach der zweiten Hexanaphthenkarbonsäure; die Säure $C_8H_{14}O_2$ heißt Oktonaphthensäure, bzw. Heptanaphthenkarbonsäure usw. In solchen Fällen, wo man auch über die Struktur des mit dem Karboxyl verbundenen Restes aussagen kann, wird die Benennung der Säure von dem Namen des ihr zugrunde liegenden Polymethylens abgebildet, wie wir es oben an der Methylpentamethylenkarbonsäure gesehen haben. Die Säure $C_7H_{12}O_2$ hat somit drei verschiedene Namen: Methylpentamethylenkarbonsäure oder Hexanaphthenkarbonsäure oder Heptanaphthensäure.

Was schließlich die Unterscheidung der oft nebeneinander gebrauchten Gattungsnamen Naphthen- und Petrolsäuren betrifft, so wird man wohl den Vorschlag Aschans (l. c.) gut heißen können, der den ersten Namen nur für die Säuren gesättigten Charakters und der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-1}CO_2H$ reserviert, als Petrolsäuren dagegen alle Erdölsäuren überhaupt bezeichnet.

---

[1]) Petroleum 3, 1313. Dieser Autor nimmt an, daß Oxysäure sich aus Sulfosäuren, durch Austausch der Sulfo- auf Hydroxylgruppe, bilden können; unter den üblichen Arbeitsbedingungen ist solcher Austausch natürlich ganz ausgeschlossen. An einem anderen Ort (Petrol. 9, 1506) will Pyhälä die Umwandlung der Naphthensäuren während der Schwefelsäurereinigung zu Sulfosäuren dadurch beweisen, daß die aus dem Rohdestillat ausgeschiedenen Naphthensäuren nur 0,1 % Schwefel, die Naphtensäuren aus dem mit H_2SO_4 behandelten Destillat dagegen 0,31 % Schwefel enthalten. Da aber der Eintritt einer Sulfogruppe in ein Molekül der Naphthensäure vom mittleren Molekulargewicht 250 (dies entspricht den Kerosinnaphthensäuren) den Schwefelgehalt auf 10,7 % erhöhen müßte, so kann Pyhäläs Analyse nur zur Stütze meiner Behauptung dienen, daß die Naphthensäuren des Bakuer Kerosindestillats bei der Säurereinigung nicht merklich verändert werden. Dies will ich aber keineswegs ohne weiteres auch auf höhere Naphthensäuren bzw. auf Kerosinsäuren aus anderen Rohölen bezogen haben.

Der Gehalt an Naphthensäuren in verschiedenen Erdölen ist sehr verschieden. Von der Voraussetzung ausgehend, daß sie durch Oxydation der verzweigten Naphthene entstanden sind, hat Engler[1]) die Vermutung ausgesprochen, daß Erdöle des Naphthentypus reicher an Säuren sind, als die paraffinhaltigen. In den meisten Fällen scheint es auch so zu sein. Reich an Naphthensäuren sind die typisch naphthenhaltigen Erdöle von Baku (s. nächste Tabelle); arm die paraffinhaltigen Öle der Tchelekeninsel, das typische Erdöl von Pennsylvanien u. dgl.; von den galizischen enthält nach Schulz (l. c.) das paraffinreichste Erdöl von Borislav nur 0,05% Naphthensäuren; die paraffinfreien von Potoki, Mrasnak usw. 0,30 bis 0,84%; Scheller[2]) fand in vier rumänischen paraffinhaltigen Erdölen Säuregehalt: 0,007 bis 0,07% SO_3, in vier anderen paraffinarmen: 0,17 bis 0,34% SO_3[3]). In unserem Laboratorium erhielten wir folgende Zahlen für den Säuregrad verschiedener Erdöle von Baku[4]):

Erdöl von:	Spez. Gew.	Säuregrad in % SO_3
Balachany	0,882	0,100
Romany	0,878	0,060
Bibi-Eibat	0,888	0,072
Sabuntschi	0,880	0,104
Surachany, weißes . .	0,789	0,006
„ rotes . . .	0,803	0,040
„ schweres .	0,858	0,031
Binagady.	0,924	0,136
Swiatoy-Insel	0,931	0,124

Was die Verteilung der Naphthensäuren unter verschiedenen Fraktionen ein und desselben Erdöls betrifft, so sind am reichsten die mittleren Destillate, d. h. Solar- und Spindelöl. In den verschiedenen Destillaten des Erdöls von Balachany sind die Säuren durchschnittlich auf folgende Weise verteilt:

	Säuregrad in % SO_3	Gehalt an reinen[5]) Naphthensäuren %
Benzin	Spuren	Spuren
Kerosin	0,09	0,5
Solaröl	0,28	2,2
Spindelöl	0,21	1,9
Maschinenöl . . .	0,12	1,4
Zylinderöl	0,03	0,4

[1]) Erdöl 1, 445. [2]) Petroleum 13, 731.

[3]) Ich bezweifle trotzdem, daß dieser Parallelismus im Gehalt an Naphthenen einerseits und Naphthensäuren andererseits als Beweis zugunsten der Bildung letzterer auf dem Wege der Oxydation ersterer dienen kann; denn bei der Oxydation der Naphthene bilden sich, wie wir gesehen haben, vorzugsweise nicht Naphthen-, sondern ganz andere Säuren. Deshalb glaube ich, daß das beschriebene Abhängigkeitsverhältnis eher dadurch erklärt werden muß, daß diejenigen Bedingungen, unter welchen sich Naphthene gebildet haben, auch für die Umbildung der Fettsäuren zu Naphthensäuren günstig waren.

[4]) Der Gehalt an Naphthensäuren braucht übrigens nicht genau dem Säuregrad der Erdöle zu entsprechen, da auch Harzstoffe, wenn auch nur schwach, sauer reagieren.

[5]) Bei der üblichen Darstellung der Naphthensäuren, durch Behandeln der Destillate mit Natronlauge und Ansäuern des Auszuges, werden sie mit einem größeren oder kleineren Gehalt an Kohlenwasserstoffen erhalten. Unsere Zahlen

Die Ausscheidung der Säuren aus Erdöl oder Erdöldestillaten ist eine verhältnismäßig leichte Operation und erfolgt durch Behandlung mit Natronlauge; aus den leichten Destillaten (Benzin, Kerosin) lassen sich die Säuren schon in der Kälte vollständig extrahieren.

Die höheren Fraktionen, sowie Erdöl selbst und seine Rückstände, bilden sehr leicht mit alkalischen Laugen mehr oder weniger beständige Emulsionen (s. Kapitel über Alkalireinigung), und deshalb erfordert hier die Extraktion der Naphthensäuren gewisse Vorsichtsmaßregeln: das Öl und die Alkalilösung müssen bis 60 bis 70° vorerwärmt werden, die Alkalilösung darf nicht zu stark sein (etwa 1 bis 2% NaOH), man muß es mit dem Öl sehr vorsichtig schütteln; sehr nützlich ist es auch, das zu behandelnde Öl mit Benzin zu verdünnen. Die nach dem Abstehen bei 60 bis 70° erhaltenen Lösungen der Naphthenseifen, selbst wenn sie ganz klar sind, enthalten in sich größere oder kleinere Mengen Öl, welches durch die Seifen in Lösung festgehalten wird. Die Proportion dieses nicht zu entfernenden Öles ist verschieden, erstens je nach der Natur des Destillates, zweitens je nach der Stärke der Alkalilösung. Beim Auslaugen mit ungefähr 1%iger Lösung Ätznatron drückt sich dieser Ölgehalt in den rohen Naphthensäuren z. B. in folgenden Zahlen aus:

Säuren aus:	Säurezahl der rohen Säuren	Säurezahl der gereinigten Säuren	Ölgehalt in rohen Säuren %
leichtem Solaröl . .	164,1	180	9,9
schwerem „ . .	134,7	161	16,6
Spindelöl	102,6	145	29,0
Maschinenöl . . .	70	133	48,0[1])

In den rohen Säuren des Kerosindestillats aus Bakuer Erdöl fand ich, je nach der Stärke der Lauge, 2 bis 6% Kohlenwasserstoffe. Es kommen aber auch Rohkerosinsäuren mit viel größerem Gehalt an Kohlenwasserstoffen u. dgl. vor. So fanden Tanaka und Nagai (Journ. soc. chem. ind. 1922, A 973) die Säurezahl von Rohsäuren aus einem japanischen Kerosin gleich 68,8, während die Säurezahl der gereinigten Säuren auf 254,3 gestiegen war: dies entspricht einem Gehalt an neutralen Bestandteilen in dem Rohgemisch = etwa 73%! Interessant ist es, daß diese Rohsäuren mit Wasser leicht emulsionierten, was auf einen Gehalt an Sulfo- bzw. Esterschwefelsäuren hinweist. Betreffs des Einflusses der Stärke der zur Extraktion von Naphthensäuren gebrauchten Alkalilösung kann man sagen, daß, je größer sie ist, d. h. je konzentrierter die sich bildende Seifenlösung, um desto mehr Öl geht in Lösung über; die Quantität des in der Seifenlauge gelösten Öles ist sogar nicht einfach proportional dem Gehalt an Seife, sondern nimmt viel schneller zu, so daß die erhaltenen Rohsäuren um

---

beziehen sich nicht auf solche Rohsäuren, sondern auf Säuren, die von den Kohlenwasserstoffen getrennt worden und nur noch etwas Phenole und Harzstoffe enthalten.

[1]) War der alkalische Naphthensäurenauszug schlecht abgestanden, so enthält er, neben gelöstem, auch noch emulsioniertes Öl (wodurch die Lauge milchig aussieht); in dem aus solcher Lauge ausgeschiedenen Rohsäurengemisch kann der Ölgehalt bis 80—85% betragen.

desto reicher an Öl sind, je stärkere Lauge bei der Arbeit genommen worden war[1]). Wenn man also eine durchsichtige Seifenlösung, die mit Hilfe starker Lauge erhalten wurde, mit Wasser verdünnt, so wird sie trübe und scheidet einen Teil des gelösten Öles aus. Beim Gebrauch starker Laugen (und je schwerer das Destillat, desto niedriger liegt diese Grenzstärke) kann eine solche Konzentration der Naphthenseifen erreicht werden, bei der letztere aus der Lösung ausgeschieden („ausgesalzen") werden. Interessante Versuche von Gadaskin und Stepanowa[2]) haben gezeigt, daß bei Bearbeitung des Kerosindestillats mit überschüssiger Natronlauge die sich bildende Seife bei Konzentration der Lauge von 21 3/4 bis 22,5° Bé aus der Wasserschicht in Kerosin übergeht; für die Hauptmasse der Seife (95%) geschieht dieser Übergang bei Laugenstärke von 21 3/4 bis 22° Bé; die übrigen 5%, die wahrscheinlich die niedrigst molekulären und deshalb im Wasser am löslichsten sind, erfordern dazu eine Laugenstärke von 22 bis 22,5°

Die Scheidung der Naphthensäuren von den begleitenden Kohlenwasserstoffen ist am besten nach dem Verfahren von Spitz und Hönig auszuführen, welches darin besteht, daß man die Seifenlösung mit gleichem Volumen Alkohol[3]) zusammenmischt und wiederholt mit Petroläther oder leichtem Benzin ausschüttelt, welche die Kohlenwasserstoffe extrahieren[4]); der Alkohol wird aus der Seifenlösung abdestilliert, die Säuren mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschieden und mit gesättigter Lösung von Kochsalz oder schwefelsaurem Natron ausgewaschen[5]). Die Naphthensäuren werden aber dabei noch nicht in ganz

---

[1]) Sehr merkwürdig ist der Befund Burstins (Petroleum 17, 1169), wonach man, beim Laugen des galizischen Kerosindestillats, den kleinsten Ölgehalt in den Seifenlösungen mit einer Natronlauge von etwa 5° Bé erzielt, mit schwächeren Laugen aber der Ölgehalt wieder zunimmt.

[2]) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 1912, 1560.

[3]) Der Alkohol spielt hier eine doppelte Rolle: erstens verhindert er beim Schütteln mit Petroläther die Bildung von Emulsionen; zweitens werden die Kohlenwasserstoffe, falls er fehlt, zum größten Teil durch die Seifenlösung zurückgehalten und an Benzin nicht abgegeben. Diese Wirkung von Alkohol steht damit im Zusammenhang, daß er den kolloiden Charakter von wässerigen Seifenlösungen aufhebt (näheres darüber siehe im Kapitel über alkalische Reinigung).

[4]) Von Bauer (D.R.P. 302210) ist auch vorgeschlagen worden, die Naphthensäuren von den Kohlenwasserstoffen mittels Anilin oder Toluidin, in welchen nur die ersteren löslich sind, zu befreien. Welwart (Seifensieder-Zeit. 1916, 367) stellt Kalkseifen her und behandelt diese mit Benzin oder Benzol; dabei gehen, neben Kohlenwasserstoffen, auch färbende Bestandteile zum Teil in Lösung, wodurch man aus den so behandelten Kalkseifen viel hellere Naphthensäuren erhält.

[5]) Bei Zersetzung der Seifenlösung durch Schwefelsäure muß man, besonders bei den höheren Säuren, womöglich stark und andauernd schütteln, dabei leicht erwärmen — sonst bleibt unzersetzte Seife in den Säuren. Für das Auswaschen der ausgeschiedenen Säuren (um freie SO_2H_2 zu entfernen), darf man kein reines Wasser gebrauchen, weil sich sonst leicht Emulsionen bilden. Getrocknet werden Naphthensäuren am besten mit schwefelsaurem Natrium und nicht mit Chlorkalzium, weil letzteres durch Naphthensäuren, unter Bildung von HCl, etwas zersetzt wird. Nach Burstin (loc. cit.) sollen Naphthensäuren selbst auf Na_2SO_4 nicht ohne Einwirkung bleiben, weshalb er zum Trocknen das Durchblasen der Säuren mit Luft bei 110° empfiehlt.

reinem Zustande erhalten, sondern mit einem mehr oder weniger großen Gehalt an Harzstoffen, welche sie dunkel färben, sowie auch an Phenolen. Die Trennung von Naphthensäuren und Phenolen ist noch nicht systematisch bearbeitet worden. Markownikow und Ogloblin erwähnen allerdings in kurzen Worten, daß es ihnen gelungen war, Phenole aus den Rohgemischen der Naphthensäuren auszuscheiden, indem sie diese in Natriumkarbonat auflösten oder durch die Lösung des Rohgemisches in Natronlauge Kohlensäure durchleiteten. Wenn man sich aber erinnert, daß auch naphthensaure Salze durch Kohlensäure partiell zersetzt werden und daß die niederen Phenole im Wasser, besonders in Gegenwart von Seifen, ziemlich löslich sind, so wird man die Methode der genannten Forscher kaum zweckentsprechend und zuverläßlich heißen können. Die Trennung der Naphthensäuren von Phenolen läßt sich vielleicht noch am besten durch Überführung der ersteren in Ester oder in Amide und Extrahieren der Phenole mit verdünnter Natronlauge bewerkstelligen.

Die bequemste Quelle für die Darstellung von Naphtensäuren bilden die sog. Natronabfälle der Kerosin- und Schmierölraffinerien, d. h. die Laugen, mit denen die Destillate nach der Säurebehandlung gewaschen wurden und die nun neben überschüssigem Natron, Sulfat usw. hauptsächlich Naphthenseifen enthalten.

Der beste Weg zur Ausscheidung der einzelnen Naphthensäuren aus dem Rohgemisch, der Weg, den die meisten Forscher wirklich benutzt haben, ist die Esterifizierung des Säuregemisches und fraktionierte Destillation der Ester, die um etwa 50° niedriger als die freien Säuren und unzersetzt sieden. Übrigens können auch die Säuren der niederen Fraktionen selbst, falls sie zuerst in vacuo umdestilliert worden sind, dann weiter zum Teil auch unter gewöhnlichem Luftdruck ohne nennenswerte Zersetzung fraktioniert werden. Auf solche Weise hat z. B. Wischin[1]) aus dem Rohgemisch der Bakuschen Kerosinnaphthensäuren 14 innerhalb je 4° siedende Fraktionen in den Grenzen von 230 bis 286° erhalten. Für genaue Fraktionierung, sowie für Ausscheidung höherer Glieder der Reihe, wird man jedenfalls zum Vakuum Zuflucht nehmen müssen und am besten mit den Estern arbeiten.

Statt die Ester durch Destillation zu fraktionieren, schlug Eichler (l. c.) einen anderen Weg ein: er verseifte das Esterrohgemisch sukzessive mit Natriumkarbonat, starker Natronlauge und alkoholischer Kalilauge, wobei sich herausstellte, daß nach jeder dieser Behandlungen ein Teil der Ester unverseift blieb; die auf solche Weise erhaltenen Fraktionen wurden dann durch Überführung in wasserlösliche und unlösliche Magnesiasalze weiter geschieden.

Schließlich sei noch der Methode Charitschkoffs zur Fraktionierung der Naphthensäuren auf „kaltem" Wege durch sukzessive Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser erwähnt. Aus dem Rohgemisch der Naphthensäuren aus leichtem Kerosin von Grosny wurden auf diese Weise folgende Fraktionen erhalten:

[1]) Petroleum 2, 387.

	Ausbeute %	Säurezahl	Mittleres Molekulargewicht	Mittlere Zusammensetzung
I. unlöslich in 70%igem Alkohol	50	251,8	223	$C_{13}H_{24}O_2$ u. $C_{14}H_{26}O_2$
II. „ „ 40%igem „	18,75	276	203,3	$C_{13}H_{24}O_2$
I. „ „ Wasser	25	336,2	166,8	$C_9H_{16}O_2$
IV. löslich in Wasser	1,25	362	154,1	$C_9H_{16}O_2$ u. $C_8H_{14}O_2$

Ähnliche partielle Scheidung der Säuren kann auch erreicht werden, indem man die Lösung von Naphthenseifen mit einer für ihre vollständige Zersetzung ungenügenden Menge Schwefelsäure versetzt; dabei wird der größere Teil der Säuren vom hohen Molekulargewicht (d. h. geringem Säuregrad) in Form von öligen „sauren Seifen" (d. h. wahrscheinlich einer Mischung freier Säuren mit unzersetzten Seifen) ausgeschieden; der kleinere Teil, aus niedrig molekulären Säuren (mit hoher Säurezahl) bestehend, bleibt als unzersetzte Seife in Lösung und kann dann getrennt mit überschüssiger Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden (dabei ist es geraten, um vollständige Ausscheidung zu erreichen, die ausgesäuerte Lösung mit Salz zu sättigen). Indem ich z. B. auf diese Weise zu einer Lösung von Kerosinsäureseifen (Säurezahl der Säuren 244) nur 60% der zur vollständigen Zersetzung nötigen Menge Schwefelsäure zugefügt und dann die von der ausgeschiedenen sauren Seife getrennte wässerige Lösung mit überschüssiger SO_4H_2 behandelt habe, erhielt ich 4,1% Säuren mit Säurezahl 311; diese Säuren ließen sich nicht weiter scheiden, weder mit Schwefelsäure, noch mit Alkohol. Natürlich erlaubt weder Charitschkoffs, noch meine Methode, auch nur annähernd reine Individuen zu erhalten; es ist jedoch sehr bequem, sie zur Vorbearbeitung von Säurerohgemischen zu gebrauchen.

Die weitere Zerlegung geschieht gewöhnlich durch Fraktionierung und Rektifikation der Methylester der Säuren. Gadaskin und Zawerschinskaja[1]) bedienten sich dazu auch mehrmaliger Kristallisation der Naphthensäurenamide; auf diese Weise haben sie Amide von zwei isomeren Heptanaphthenkarbonsäuren mit Schmelzpunkten 116 bis 118,5° und 122 bis 125,5°, und Amide von zwei isomeren Oktonaphthenkarbonsäuren mit Schmelzpunkten 119 bis 121,5° und 137 bis 138,5° ausgeschieden. Für die Ausscheidung der individuellen Naphthensäuren kann sich auch die von Kozicki und v. Pilat[2]) vorgeschlagene Reaktion ihrer Natronsalze (im absoluten Alkohol) mit Dinitrochlorbenzol als nützlich erweisen; die sich bildenden Verbindungen $RCO_2C_6H_3(NO_2)_2$ kristallisieren aus Ätherlösung in Form von gelbbraunen Nadeln u. dgl.

Übrigens, welche Methode man auch benutzen mag, verlangt die Ausscheidung reiner individueller Naphthensäuren, besonders der höheren, recht viel Zeit und Mühe; es ist daher ganz natürlich, daß diese Arbeit bei einer nur ganz geringen Zahl von Individuen ausgeführt worden ist, und auch da haben wir keine Garantie dafür, daß die erhaltenen

[1]) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 1913, 377. [2]) Petroleum 9, 310.

Produkte wirklich vollkommen rein waren. Dazu kommt noch, daß die nähere Struktur der ausgeschiedenen Individuen, ausgenommen Methylpentamethylenkarbonsäure (die oben besprochen wurde), noch nicht sicher bestimmt ist; so will ich mich mit einer kurzen Tabelle dieser Individuen beschränken und nur die Eigenschaften und Reaktionen von Säuregemischen, wie sie aus verschiedenen Erdölfraktionen erhalten werden, näher besprechen.

Formel der Säure	Spez. Gew.	Siedetemperatur	Siedetemperatur des Methylesters	Siedetemperatur des Äthylesters
$C_7H_{12}O_2$	—	215 bis 217°	165,5 bis 167,5°	—
$C_8H_{14}O_2$	$d_{18}^{18} = 0{,}982$	237 bis 239°	186,5 bis 189,5°	—
$C_9H_{16}O_2$	$d_{20}^{20} = 0{,}9795$	251 bis 253°	211 bis 213°	—
$C_{10}H_{18}O_2$	—	—	220 bis 225°	—
$C_{11}H_{20}O_2$	—	—	—	236 bis 240°
$C_{15}H_{28}O_2$	—	300 bis 310°	280 bis 290°	—

Von allen Gruppen der Naphthensäuren sind diejenigen des Kerosindestillats, besonders des Bakuschen Erdöls, am gründlichsten untersucht worden. Ihr Rohgemisch, wie es durch Ansäuerung des alkalischen Auszuges des Destillats erhalten wird, stellt ein verhältnismäßig dünnes Öl vor, von braunroter Farbe und sehr scharfem, unangenehmem Geruch. Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 0,91 bis 0,98[1]), die Säurezahl meist zwischen 230 bis 260[2]); die Jodzahl ist sehr gering, unter 4, so daß die Hauptmenge der Säuren jedenfalls einen gesättigten Charakter trägt. Naphthensäuren aus Kerosindestillaten anderer Erdöle gehören zu derselben Gruppe, wie die Bakuschen; jedoch kann quantitativ der Gehalt an verschiedenen Homologen und Isomeren sehr verschieden sein; so z. B. hatte das Rohgemisch der Säuren, das von Fuchs und Schiff[3]) aus dem galizischen Kerosindestillat ausgeschieden wurde, die Säurezahl 339,2.

Die von Phenolen und Harzstoffen befreiten und umdestillierten Kerosinnaphthensäuren stellen farblose oder schwachgelbliche Flüssigkeiten vor, von einem ziemlich unangenehmen Geruch, der in den niedrigen Gliedern der Reihe besonders scharf, in den höheren aber verhältnismäßig schwächer ist. Interessant ist es, daß gereinigte und in vacuo frisch destillierte Säuren einen viel schwächeren Geruch besitzen, dann aber, nach längerem Aufbewahren, sogar in geschlossenen Gefäßen, wieder stärker riechen[4]). Die niedrig molekularen Säuren

[1]) Ein ausnehmend hohes spezifisches Gewicht: — 0,9918 bei 15° — haben Tanaka und Nagai (Journ. soc. chem. ind. 1922, A 973) an reinen Kerosinsäuren aus einem japanischen Erdöl gefunden; die Säuren hatten eine Säurezahl = 254,3, Jodzahl = 0, $n_D^{15} = 1{,}4824$.

[2]) Ganz vereinzelt steht die merkwürdige Angabe Burstins (Petroleum 17, 1169), wonach den galizischen Naphthensäuren sehr hohe Esterzahlen zukommen sollen; so werden für eine Probe Kerosinsäuren die Säurezahl 210 und die Verseifungszahl 250 angegeben!

[3]) Chemiker-Zeit. 1895, 1963. Über die Säuren der galizischen Erdöle siehe auch die Arbeit von Kozicki und v. Pilat (Petroleum 11, 310).

[4]) Ebenso kommt beim Aufbewahren der unangenehme Geruch auch bei denjenigen Säuren wieder, die der Oxydation mit Permanganat unterworfen waren, obgleich in der ersten Zeit nach der Oxydation dieser Geruch viel schwächer wird.

können sogar unter Atmosphärendruck ohne merkliche Zersetzung destilliert werden; es ist indessen besser, bei ihrer Destillation sich des Vakuums zu bedienen. Unter gewöhnlichem Druck lassen sich Kerosinsäuren beinahe vollkommen bis 360° abdestillieren.

Von den in reinem Zustande isolierten niedrigeren Naphthensäuren sind von verschiedenen Autoren Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle in Kristallform dargestellt worden. So z. B. erhielt Aschan (l. c.) die Kaliumsalze von Hepta- und Oktonaphthensäuren in Form von Nadeln, Bariumsalze derselben Säuren in Form von Blättern; das Natriumsalz der Heptanaphthensäure bildet undeutliche, zerfließliche Prismen, das Natriumsalz der Oktonaphthensäure Nadeln usw. In Wasser sind die Kalzium-, Barium- und Magnesiumsalze der niederen Naphthensäuren nicht unbedeutend löslich.

Hat man es mit Rohgemisch von Kerosinsäuren zu tun, so erhält man die Salze in amorpher, höchstens undeutlich kristallinischer Form. Die Natron- und Kalisalze der Kerosinsäuren bilden Schmierseifen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, in wässriger Lösung gut schäumen[1]) und sich aus der Lösung aussalzen lassen; das Ammoniumsalz ist sehr unbeständig und läßt sich nicht unzersetzt einkochen.

Interessant ist die Beobachtung von Schulz (Chemiker-Zeit. 1908, S. 96), wonach die Naphthensäuren, welche aus dem Kerosindestillat noch vor der Behandlung mit Schwefelsäure ausgeschieden und von Kohlenwasserstoffen möglichst gut befreit worden waren, Seifen geben, die sich nicht aussalzen lassen; fügt man aber zur Seifenlösung etwas Kerosin oder Benzin, so kehrt die Fähigkeit zum Ausgesalztwerden wieder. Neutrale Alkalisalze sind in Erdöldestillaten sehr wenig löslich (z. B. wird in 1 Liter Kerosin nach der Bestimmung von Tiedemann[2]) nur 0,293 g wasserfreie Kerosinnaphthenseife gelöst); in Gegenwart freier Naphthensäure lassen sich dagegen Seifen von Erdöldestillaten in sehr großen Mengen aufnehmen. Salze von Kalzium und Barium sind in Wasser schwer löslich und scheiden sich in Form von kompakten, undeutlich kristallinischen, faserigen Massen aus; in Benzin und Alkohol sind sie unlöslich, in Äther löst sich das Kalziumsalz merkwürdigerweise leicht auf. Die Salze der Schwermetalle bilden zum Teil harte, zum Teil mehr oder weniger weiche, klebrige (Blei- und Zinnsalz) Massen und sind in Wasser und Alkohol unlöslich, in Benzin und meist auch in Äther dagegen leicht löslich (das Silbersalz ist übrigens auch in Benzin unlöslich); die Bildung einer blaugrünen Lösung des Kupfersalzes in Benzin soll nach Charitschkoff eine charakteristische Unterscheidungsreaktion für Naphthensäuren bilden; demgegenüber aber muß darauf hingewiesen werden, daß einerseits nicht alle Naphthensäuren

---

[1]) Dank dieser Eigenschaft und großer Reinigungskraft haben die durch direkte Aussalzung aus den Ablaugen der Kerosinreinigung gewonnenen Natronseifen in Rußland eine sehr weitgehende Verwendung für die Fabrikation von billigen Seifen gefunden; für bessere Sorten eignen sie sich nicht wegen ihres unangenehmen, nicht zu verdeckenden Geruchs. Näheres über die Gewinnung dieser Seifen findet man bei Pyhälä: Petroleum 3, 571.

[2]) Trudi Bakuscher techn. Ges. 1893.

diese Reaktion zeigen, andererseits z. B. auch das ölsaure Kupfer mit Benzin eine blaugrüne Lösung gibt. Bei der Prüfung der synthetischen Polymethylenkarbonsäuren von Zielinsky fand Charitschkoff, daß die Fähigkeit, blaugrüne benzinlösliche Kupfersalze zu geben, nur den Pentamethylen-, nicht aber den Hexamethylenkarbonsäuren zukommt.

Eine merkwürdig elastische Konsistenz hat das entwässerte Aluminiumsalz der Naphthensäuren; auch vermag es Benzin und Benzol, selbst in verdünnten Lösungen, stark zu gelatinieren; diese Eigenschaft kommt auch dem Mangansalz zu.

Die Schwermetallsalze der Naphthensäuren lassen sich natürlich auf übliche Weise aus den Natronsalzen durch doppelte Umsetzung erhalten. In geringem Grade wirken aber freie Naphthensäuren auch direkt lösend auf Metalle ein, besonders unter Luftzutritt. In Versuchen von Schirmowski (Neftjanoje Djelo 1912, Nr. 6) lösten Naphthensäuren aus Solaröldestillat im Laufe von 12 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur folgende Mengen verschiedener Metalle auf (Milligramm pro 1 m^2):

Pb	Zn	Cu	Sr	Fe	Al
145,8	59,6	4,24	3,16	1,42	0,0

Mit Alkoholen treten die Naphthensäuren mit großer Leichtigkeit — unter der Einwirkung von Salzsäuregas oder konzentrierter Schwefelsäure, teilweise sogar schon einfach beim Stehen — zu Estern zusammen. Kozicki und v. Pilat empfehlen, Rohnaphthensäuren vor der Esterifikation mit Petroläther zu behandeln, um die in letzterem unlöslichen Asphalt- und Harzstoffe auszuscheiden. Die Ester bilden leicht bewegliche Flüssigkeiten von aromatischem, Früchten ähnlichem, beim Einatmen aber ekelerregendem Geruch; die Methylester sieden um etwa 40 bis 50° niedriger, als die entsprechenden Säuren selbst.

Durch längeres Erhitzen mit Glyzerin bei 240 bis 260° entstehen aus Kerosinsäuren Glyzeride — dunkle, dicke und sehr viskose Öle, die in Äthylalkohol schwer löslich sind und daher durch Auswaschen mit Alkohol von den ungebunden gebliebenen Glyzerin und Säure befreit werden können; das spezifische Gewicht des von Charitschkoff[1]) dargestellten Glyzerids war 1,008 bei 15°, die Verseifungszahl 180, Jodzahl 1,1; die dunkle Farbe ließ sich weder durch Filtration durch Knochenkohle, noch mittels chemischer Reagenzien beseitigen. Wischin[2]) empfiehlt, zuerst durch Einwirkung von Salzsäuregas aus Naphthensäure und Glyzerin den Dichlorhydrinester

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHO \cdot CO \cdot C_nH_{2n-1} \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

und dann schon aus diesem, durch Erhitzen mit 2 Molekülen Natriumsalz, das Triglyzerid darzustellen. Auf diese Weise wurden von Wischin auch gemischte Glyzeride der Kerosinsäuren mit Öl- oder Stearinsäure,

[1]) Petroleum 3, 102. [2]) Petroleum 3, 1066.

in Form von dicken Ölen oder auch talgartigen Fetten, erhalten. Die rohen Glyzeride können nach Auswaschen und Trocknen in vacuo destilliert werden.

Durch Einwirkung von Phenol auf Säurechloride erhielt Charitschkoff[1]) auch Phenolester der Naphthensäuren, ein in Wasser fast unlösliches, stark antiseptisches Öl vom spez. Gew. 0,9707.

Sehr glatt geht die Bildung von Naphthensäurechloriden vor sich, namentlich wenn man die Säuren mit Phosphortrichlorid am Wasserbade erwärmt oder auch mit Phosphorpentachlorid verreibt. Die Chloride bilden gelbliche, penetrant riechende Flüssigkeiten, die etwa 50° niedriger als die entsprechenden Säuren unzersetzt sieden und gegen Wasser beständig sind.

Amide der Naphthensäuren können auf mehrfache Weise dargestellt werden: aus Chloriden durch Eintragen in überschüssiges Ammoniak und Stehenlassen während einiger Tage unter häufigem Mischen; aus Chloriden und trocknem Ammoniumkarbonat; aus Estern durch Erhitzen mit starkem Ammoniak bei 150°; aus freien Säuren durch Schmelzen mit Rhodanammonium usw.[2]). Amide, aus dem Rohgemisch der Kerosinsäuren erhalten, bilden eine ziemlich scharf und eigenartig riechende kristallinische Masse, die sich aus heißem Wasser, Benzol, Azeton usw. umkristallisieren läßt; in Benzin sind Naphthensäureamide unlöslich. Gegen kochende Alkalien sind die Amide sehr beständig, lassen sich durch Säuren dagegen leicht spalten. Beim Destillieren mit Phosphorsäureanhydrid konnte Aschan aus dem Oktonaphthensäureamid das entsprechende Nitril erhalten.

In konzentrierter Schwefelsäure lassen sich Naphthensäuren, unter Selbsterwärmung, sehr leicht auflösen; eine Sulfonierung findet aber dabei in sehr begrenztem Maße statt; so z. B. fand ich, daß nach einer 1 stündigen Behandlung der Kerosinsäuren mit 100% Schwefelsäure 1,84, bei Zimmertemperatur nur 1,8% Sulfosäuren sich gebildet haben; die übrige Masse der ursprünglichen Säuren erwies sich, nach Auswaschen der Sulfosäuren mit Wasser, als schwefelfrei.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure geht die Sulfonierung etwas leichter vor sich, aber auch nicht sehr energisch. So hat Pyhälä (Petroleum 9, 1506) beim Erhitzen der Kerosinsäuren (Säurezahl 230) mit überschüssiger 94%iger H_2SO_4 (weder die Temperatur, noch die Dauer des Erhitzens sind angegeben) ein Produkt mit 3,64% S und Säurezahl 240 (also jedenfalls nicht sehr reich an Sulfosäure) erhalten.

Die trockene Destillation der naphthensauren Salze ist noch sehr wenig untersucht worden. Lidow[3]) hat durch trockene Destillation der entwässerten Natriumseifen der Kerosinsäuren 45 bis 60% eines

---

[1]) Neftjanoje Djelo 1911, Nr. 1.

[2]) Aschan, Berichte 24, 2714; nach Kozicki und v. Pilat (l. c.) sollen ich übrigens mit Rhodanammonium hauptsächlich nicht Amide, sondern Nitrile ilden. Gute Ausbeuten an Amiden habe ich, gemeinschaftlich mit A. Berson, durch Erhitzen der Naphthensäuren bei 200° mit kristallisiertem $ZnCl_2 \cdot 2\,NH_3$ erhalten.

[3]) Chem. Rev. 1903, 288.

Destillats vom spez. Gew. 0,865 erhalten, das zum Teil aus Ketonen bestehen soll. Kraemer und Boettcher[1]) destillierten Kalksalze der Naphthensäuren zusammen mit Natronkalk und erhielten dabei, statt der erwarteten Naphthene, wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe von stark ungesättigtem Charakter.

Andere Resultate hat Charitschkoff bei der Trockendestillation der Kalziumsalze von Naphthensäuren erhalten: es bildeten sich, neben 29% Gas, 24,3% Destillats vom spez. Gew. 0,844, welches zwischen 100 bis 140° siedete, gut löslich im Alkohol war und mit $NaHSO_3$ und Hydroxylamin (nicht aber mit Phenylhydrazin) reagierte.

Im Gegensatz zu den bisher behandelten Naphthensäuren der Kerosindestillate sind die Naphthensäuren der höheren Fraktionen noch sehr wenig untersucht worden, so daß selbst die Frage, ob es auch Karboxylsäuren sind, zur Zeit noch bezweifelt werden kann. Die Säurezahl ist bedeutend niedriger als bei den Kerosinsäuren, und zwar um so niedriger, je schwerer die Ölfraktion, aus der die Säuren ausgeschieden wurden. Die Säurezahl der aus leichtem russischem Solaröl ausgeschiedenen Naphthensäuren beträgt etwa 180, der aus Maschinenöl nur etwa 110; noch niedrigere Säurezahlen, 49 bis 61, fand R. Albrecht[2]) für Säuren des Maschinenöldestillats aus Texas, die auch eine hohe Jodzahl (14,6 bis 16,9) aufwiesen; nimmt man an, daß auch diese Säuren einbasisch sind, so käme man zu sehr hohen Werten für ihre Molekulargewichte; den Säuren aus russischem Maschinenöldestillat müßte man das Molekulargewicht von etwa 500, den Texasschen gar von etwa 1000 zuschreiben. Die Destillation dieser Säuren scheint selbst im starken Vakuum nicht ohne bedeutende Zersetzung vor sich zu gehen, da die Säurezahl dabei stark sinkt, die Jodzahl zunimmt.

Asphalt- und Harzstoffe. Wenn man auch von den meisten anderen Bestandteilen der Erdöle bekennen muß, daß ihre chemische Natur nicht genug sicher und genau festgestellt ist, so nehmen doch die sog. Asphalt- und Harzstoffe der Erdöle insofern eine besondere Stellung ein, als man über ihre chemische Natur so gut wie gar nichts weiß und ihre Eingliederung in besondere Gruppen nicht auf Grund einer Kenntnis ihrer chemischen Funktionen, sondern auf grob empirischer Basis verschiedener Löslichkeitsverhältnisse geschieht. Holde[3]), dem wir, neben Marcusson, das wenige, was wir über diese Stoffe wissen, in erster Linie zu verdanken haben, unterscheidet drei Gruppen Asphalt- oder harzartiger Stoffe: 1. in Äther-Alkohol und in Petroläther unlösliche harte Asphalte; 2. in Petroläther lösliche, in Äther-Alkohol unlösliche weiche Asphaltpeche; 3. in Äther-Alkohol und auch in 70%igem Alkohol lösliche, in Petroläther zum Teil vollständig, zum Teil unvollkommen lösliche Harze. Chemisch läßt sich, wie gesagt, keine dieser Gruppen charakterisieren und besonders die zweite Gruppe der äther-alkohol-

---

[1]) Berichte 1887, 598. [2]) Chem. Rev. 1911, 152 und 189.

[3]) Petroleum 2, Nr. 24; Mitt. Materialpr.-Amt 1907, Nr. 3; Compt. rend. du III. Congrès du pétrole.

unlöslichen Asphaltpeche müßte konsequenterweise auch solche Bestandteile mancher Erdöle in sich einschließen, die notorisch in andere, wohldefinierte Klassen chemischer Verbindungen gehören; dieses ist z. B. der Fall mit gewissen, gut gereinigten, dunklen russischen Schmierölen, wo bei der Behandlung mit Äther-Alkohol neben Asphaltpechen auch ein großer Teil der flüssigen Kohlenwasserstoffe ungelöst bleibt. Auch werden bei der Behandlung mit Äther-Alkohol paraffin- und erdwachsartige Stoffe mitgefällt (Engler und E. Albrecht). Für praktische Zwecke hat immerhin die von Holde vorgeschlagene Klassifikation einen gewissen Wert. Im allgemeinen kann man von Vertretern aller drei Gruppen sagen, daß sie sauerstoff- und unter Umständen auch schwefelhaltige Verbindungen von ungesättigtem Charakter sind und, als solche, große Neigung zu verschiedenen Veränderungen zeigen, u. a. auch verhältnismäßig leicht — besonders in dünnen Schichten an der Luft und beim Erhitzen — eintrocknen, worauf ihr schädlicher Einfluß beim Schmieren beruht; durch konzentrierte Schwefelsäure werden sie mehr oder weniger leicht angegriffen und finden sich daher in fertigen Produkten in um so kleineren Mengen, je besser das Produkt gereinigt worden war.

Der Gehalt der Erdöle an Harz- und Asphaltstoffen ist im allgemeinen um so größer, je höher das spezifische Gewicht, sowie der Schwefelgehalt des Erdöls. So hat Sommer (Petroleum 11, 151) für einige amerikanische Rohöle folgende Zahlen gefunden:

Rohöl	Spez. Gew.	% S	% Hartasphalt
Texas	0,8955	0,33	0,10
Mexiko	0,930	3,27	11,08
Kalifornien	0,9445	3,3	14,98
Venezuela	0,980	7,89	17,05

1. Asphalte. Als Asphalte bezeichnet Holde diejenigen Stoffe der Erdöle und ihrer Produkte, die im sog. Normalbenzin (spez. Gew. 0,695 bis 0,705; Siedegrenzen 65 bis 95°) unlöslich sind; wie rein konventionell diese Gruppierung ist, ersieht man am besten aus dem Umstande, daß verschiedene Benzine sehr verschiedene Mengen asphaltartiger Stoffe ungelöst lassen, und zwar um so mehr, je niedriger das Benzin siedet; so z. B. erhielt Holde aus einem Elsässer Öl bei ganz gleicher Behandlungsweise 2,1% Asphaltstoffe mit einem Benzin, das zwischen 60 und 80° siedete, während ein bis 50° siedendes Benzin 5,5% solcher Stoffe ergab.

Andererseits nimmt das Lösungsvermögen der Benzine gegenüber Hartasphalt sogar bei kleinem Gehalt an Benzol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu, sowie — wenn auch in geringerem Grade — beim Vorwalten der Naphthene über den Grenzkohlenwasserstoffen. Es muß auch betont werden, daß durch das Normalbenzin, zusammen mit Hartasphalt, auch ein Teil des festen Paraffins mit ausgeschieden wird (genauer darüber vgl. Holde: Untersuchung der Mineralöle).

Ein Lösungsmittel, das sich zum Ausscheiden von hartem Asphalt

aus Mineralölen besser als Normalbenzin eignen soll, hat Schwarz[1]) im Methyläthylketon („Butanon") gefunden. Da das reine Butanon in der Hitze auch asphalthaltige Öle ohne Rest auflöst, wird es mit Wasser gesättigt, bzw. mit so viel Wasser versetzt, daß ein Gemisch vom spez. Gew. 0,812 entsteht. Mit solchem Butanon kocht man das zu untersuchende Öl aus und erhält aus manchen Ölen, die mit Normalbenzin gar kein oder nur Spuren Asphalt hinterlassen, bis 1,2% harten und spröden Asphalts.

Die aus Erdöl oder ungereinigten Detillaten abgeschiedenen Asphaltstoffe sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und ziemlich hart, haben ein spezifisches Gewicht über 1,0, schmelzen unter Zersetzung und Aufblähen oberhalb 100°, sind in Alkohol unlöslich, in Äther und Azeton schwer löslich, ziemlich leicht dagegen in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; interessant ist übrigens, daß die Löslichkeit in Benzol beim längeren Stehen etwas abnimmt, was auf eine fortschreitende Selbstpolymerisation hindeutet.

Die elementare Zusammensetzung der Erdölasphaltene ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

C	86	bis 90	%
H	6	bis 8,5	%
S	0,6	bis 1,4	%
O	1,1	bis 6,8	%
N	Spuren		

Neben Holde sind sie auch von Marcusson[2]) näher untersucht worden. Bei ihrer Bearbeitung in Chloroformlösung mit rauchender Salpetersäure bei — 10° erhielt er Nitroverbindungen (in Form von braunen Pulvern), die in Azeton leicht löslich sind, mit Alkali wasserlösliche dunkle Salze (d. h. Isonitroverbindungen) liefern und beim Erhitzen mit Ätzkali salpetrige Säure abspalten. Chlorsulfonsäure wirkt auf Erdölasphalte sehr heftig, unter Entwicklung von Strömen HCl-Gas, ein; in $CHCl_3$-Lösung geht die Reaktion ruhig vor sich, unter Bildung von Cl- und S-haltigen Additionsverbindungen. Mit Formalin und Schwefelsäure bilden die Asphalte (auch in $CHCl_3$-Lösung) Formolite, mit Permanganat (in Pyridinlösung) oxydieren sie sich zu Säuren. Sie sind der Verseifung in sehr geringem Grade unterworfen, kuppeln sich nicht mit Diazoverbindungen, besitzen sehr kleine Azetylzahlen und reagieren nicht mit Phosphorpentachlorid. Folglich haben wir es hier weder mit Säuren, Estern oder Laktonen, noch mit phenol- oder alkoholartigen Stoffen, noch mit karbonylhaltigen Verbindungen (Aldehyden oder Ketonen) zu tun. Dies alles zusammengenommen führt Marcusson zum Schluß, daß Erdölasphaltene polyzyklische Verbindungen vorstellen, in welchen Sauerstoff und Schwefel entweder in „Brückenbindung" oder in Heteroringen enthalten sind.

Was den scheinbar ungesättigten Charakter der Erdölasphaltene betrifft, so ist Marcusson der Meinung, daß ihre relativ hohen Brom-

[1]) Chemiker-Zeit. 1911, 1417.

[2]) Chemiker-Zeit. 1915, 581; Mitt. Materialpr.-Amt 1917, 374; Petroleum 12, 1149.

bzw. Jodzahlen[1]) nicht durch Doppelbindungen, sondern durch Anlagerung der Haloide an Schwefel- bzw. Sauerstoffatome zustande kommen; es ist denn Marcusson in der Tat gelungen, die Bildung solcher Sulfoniumbromide wahrscheinlich zu machen. Wenn man nämlich eine Lösung von Asphaltenen in CCl_4 mit Brom versetzt, fällt ein Niederschlag aus, welcher, neben Brom, viel Schwefel enthält; dampft man die gebliebene Lösung ein, nimmt den Rückstand in Äther auf und versetzt mit Quecksilberbromid, so entsteht keine Fällung, während die ätherische Lösung der ursprünglichen Asphaltene mit $HgBr_2$ eine reichliche Ausscheidung gibt. An der Bindung von Brom müssen somit jedenfalls die schwefelhaltigen Bestandteile der Asphaltene starken Anteil nehmen, und zwar wahrscheinlich, indem Schwefel in den 4wertigen Zustand übergeht. Da auch schwefelarme Asphaltene hohe Bromzahlen aufweisen, so nimmt Marcusson an, daß auch der brücken- bzw. ringartig gebundene Sauerstoff Brom oxoniumartig addiert.

Auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Asphaltene sollen sich Additionsprodukte des Sulfonium- bzw. Oxoniumtypus bilden (davon näher im Kapitel über Schwefelsäurereinigung). Die Erdölasphaltene sind somit nach Marcusson als polyzyklische Heteroverbindungen gesättigten Charakters aufzufassen. Ob dieses in vollem Umfange zutrifft, ob also in Asphaltenen gar keine Doppelbindungen vorliegen, scheint mir allerdings noch nicht ganz sicher zu sein. Um darüber Gewißheit zu erlangen, müßte noch das Verhältnis zwischen Jod- bzw. Bromadditionszahlen einerseits, dem Sauerstoff- und Schwefelgehalt der Asphaltene andererseits systematisch untersucht werden: ist die gesuchte Haloidenaddition auf Rechnung von O und S zu setzen, so muß sich die Jodadditionszahl jedesmal gleich $O \cdot \frac{254}{16} + S \cdot \frac{254}{32}$ erweisen (wo O — der Sauerstoff, S — der Schwefelgehalt).

Bei längerem Aufbewahren von Erdöl oder dunklen Mineralölen, selbst ohne Luftzutritt und Erhitzen, wächst der Gehalt an Hartasphalt ganz zusehends — wahrscheinlich dank der Polymerisation des Weichasphalts und der Harze, über die im folgenden die Rede sein wird; so fand Meyerheim[1]) in zwei frischen dunklen Ölen 0,42 bzw. 0,47% Asphalt; nach Verlauf von 8 Monaten 0,69 bzw. 0,71%. Hartasphalt wird auch bei der Erdöldestillation gebildet, sogar wenn diese Destillation, um Zersetzungsprozessen vorzubeugen, mit Wasserdampf geführt wird; indem ich z. B. vom Bakuschen Erdöl 60% mit Wasserdampf abdestilliert (wobei die Temperatur im Öl bis auf 360° gestiegen war) und dann das Destillat mit dem Rückstand vereinigt habe, fand ich in der Mischung 0,016% Hartasphalt, während in dem ursprünglichen Erdöl nur 0,008% enthalten waren; als aber, in einem anderen Versuch, von demselben Erdöl 70% abdestilliert wurden (und die Temperatur im Öl 400° erreichte), stieg der Asphaltgehalt in vereinigten Destillaten und Rückstand auf 0,04%.

[1]) Chemiker-Zeit. 1910, 454.

2. Asphaltpeche oder Weichasphalte. Die in Ätheralkohol unlöslichen weichen dunklen Asphaltpeche scheinen eine Übergangsstufe von den eigentlichen Ölen zu dem harten, in Benzin unlöslichen Asphalt zu bilden. Diese Beziehung wird z. B. durch folgende, Holdes Untersuchungen entnommene Tabelle illustriert:

	C %	H %	O %	Asche %	C+H %
Ursprüngliches Öl	86,03	12,70	1,1	0	98,9
Mit Alkoholäther 4 : 3 gefällter Asphalt . . .	85,73	12,29	1,65	0,33	98,02
Mit Alkoholäther 3 : 4 gefällter Asphalt . . .	84,19	12,06	—	—	96,25
Mit Benzin 0,70 gefällter Asphalt	84,44	10,74	3,47	1,35	95,18

Der Übergangscharakter der Asphaltpeche als Zwischenstufe bei der Bildung des Hartasphalts äußert sich auch darin, daß bei langem Aufbewahren der dunklen Mineralöle der Inhalt an ersteren merklich ab-, an letzteren zunimmt (Meyerheim, Chemiker-Zeit. 1910, 454; Holde und Meyerheim, ebenda 1911, 370).

Ähnlicher Natur scheinen auch die Asphaltpeche zu sein, die nach dem von Daeschner[1]) vorgeschlagenen Verfahren mit Amylalkohol gefällt werden. Zu bemerken ist aber, daß der letztere in einigen Fällen eine reichlichere, in anderen, umgekehrt, eine kleinere Ausscheidung von Weichasphalten bewirkt, als das Ätheralkoholgemisch, wie es z. B. folgende Zahlen von Philip (Journ. soc. chem. ind. 1915, 698) zeigen:

Rohöl aus	Borneo	Texas	Persien	Mexiko
% Weichasphalt mit Ätheralkohol .	0,86	1,44	4,90	20,50
% „ „ Amylalkohol .	0,38	1,00	1,40	26,25

Der Gehalt der Erdöle und ihrer Destillate an Asphaltpechen ist stets viel größer als an benzinunlöslichen, harten Asphalten, was übrigens leicht zu begreifen ist, da durch Ätheralkohol auch diese letzteren mitgefällt werden. So z. B. fand Graefe[2]) in zwei Elsässer Rohölen 1,74% bzw. 4,3% harten Asphalts und 11,5%, bzw. 17,3% weicheu Asphaltpech; bei einem dieser Asphaltpeche wurde die ziemlich hohe Jodzahl 30,9 gefunden, was auf stark ungesättigten Charakter der Asphaltpeche hinweist. Als eine, wie es scheint seltene, Ausnahme ist der von Schwarz (l. c.) beobachtete Fall zu erwähnen, wo aus einem dunklen Zylinderöl Butanon 2,5%, Alkoholäther dagegen nur 2,3% ausschied; die letztere Ausscheidung erwies sich in diesem Falle als Hartasphalt.

3. Harzstoffe. Mit 70%igem Alkohol lassen sich auch aus hellen und gut raffinierten Mineralölen sauerstoffhaltige Verbindungen ausziehen, die in mancher Beziehung (Konsistenz, Farbe, Geruch, Löslichkeitsverhältnisse usw.) an Pflanzenharze erinnern und daher wohl mit Reeht als Harzstoffe bezeichnet werden[3]). Um ein Bild von diesen

[1]) D.R.P. 124980. [2]) Petroleum 2, 278.
[3]) Die charakteristische Morawskische Kolophoniumreaktion geben aber diese Harze nicht.

interessanten Verbindungen zu geben, will ich die einschlägigen Untersuchungen Holdes etwas eingehender besprechen. Holde unterwarf ein helles gereinigtes russisches Mineralschmieröl vom spez. Gewicht 0,9004 einer 40maligen Extraktion mit 70%igem Alkohol; alle Auszüge (nach Abdampfen von Alkohol) hatten ein spez. Gewicht über 1, waren bräunlichrot bis bräunlichgelb gefärbt, die ersten Auszüge hatten zäh fadenziehende, die späteren dickölige Konsistenz. Während das ursprüngliche Öl 86,5% C, 13% H und 0,5% O enthielt, betrug der C-Gehalt der Auszüge 82 bis 84,4%, der H-Gehalt 8,7 bis 10,6%, der O-Gehalt 4 bis 8%; die ersten Auszüge waren sauerstoffreicher und hatten ein größeres spezifisches Gewicht als die späteren; die Jodzahl der ersten 11 Auszüge lag zwischen 15 und 26, während das ursprüngliche Öl eine Jodzahl 7,5 aufwies. Alle Auszüge vereinigt hatten folgende Zusammensetzung: 83,7% C; 9,9% H; 4,7% O; 0,8% S und 0,9% Asche ($CaSO_4$ und Na_2SO_4); die Jodzahl war 13,4. Die Gesamtmenge der Harzstoffe betrug etwa 4% vom Ölgewicht; durch Verseifung konnten daraus 11,8% Säuren von tiefdunkelbrauner Farbe und äußerst zäher fadenziehender Konsistenz ausgeschieden werden; ihr mittleres Molekulargewicht (titrimetrisch bestimmt und auf eine einbasische Säure bezogen) betrug 387, die Elementaranalyse ergab 75,7% C; 9,3% H und 15% O, entsprechend etwa einer Formel $C_{25}H_{38}O_4$. Stellt man diese von Holde gefundene Analysendaten zusammen, so sieht man, daß dem Aschengehalt des Harzes 0,9% ein Gehalt von 5% der Säuren als Seifen entsprechen; diese Seifen konnten im Öle durch ungenügendes Auswaschen geblieben sein; die übrigen etwa 6% Säuren mußten im Ölharz entweder im freien Zustande oder in Form von Estern enthalten sein. Schwarz und Marcusson (Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, 385) bedienen sich zur Ausscheidung der Harze aus Mineralölen des Azetons; da aber dieses, zusammen mit Harzen, auch ziemlich viel Öl mitauflöst, so soll die vollständige Trennung dieser und jener mittels Rizinusöl geschehen, welches nur Harze auflöst.

Ein viel bequemerer Weg zum Isolieren von Harzstoffen aus Mineralölen als die Extraktion mit Alkohol ist die Behandlung der Öle mit Tierkohle oder Floridaerde; die Harzstoffe werden dabei von dem betreffenden Pulver adsorbiert und können dann daraus im Soxhlet durch verschiedene Lösungsmittel extrahiert werden. Das Phänomen der Adsorption wird weiter den Gegenstand eines besonderen Kapitels bilden; hier mag nur betont werden, daß wohl das Mineralöl selbst, nicht aber die von Kohle oder Floridaerde adsorbierten Harzstoffe durch Benzin extrahiert werden können. Man kann somit zuerst das gesamte Öl aus dem Pulver mit Benzin, dann die Harzstoffe für sich mit anderen Lösungsmitteln extrahieren. Holde und Eickmann behandelten auf solche Weise verschiedene Mineralöle und extrahierten die von ihnen zur Adsorption benutzte Tierkohle nacheinander mit Benzin, Äther, Benzol und Chloroform; in dieser Reihenfolge der Extraktionsmittel fanden sie allmähliches Ansteigen des spezifischen Gewichtes der extrahierten Harze, Ansteigen der Zähigkeit bis zu zähfadenziehender Beschaffenheit, Abfallen des C- und H-Gehaltes und Zunahme des O-

und S-Gehaltes und der Jodzahl. Die Untersuchungen Marcussons (l. c.) haben gezeigt, daß Erdölharze, trotz ihrer ganz anderen Löslichkeit, sich ebenso zur Salpeter- und Schwefelsäure, Formalin, Essigsäureanhydrid, Phosphorpentachlorid verhalten, wie die Erdölasphalte; deshalb muß man sie auch als polyzyklische Verbindungen mit Sauerstoff in Brückenbindung betrachten. In der Luft (teilweise schon beim Verdampfen ihrer Benzinlösungen, und besonders beim Erhitzen) oxydieren sich die Harze sehr leicht zu Hartasphalt; da diese Verwandlung bei langem Aufbewahren auch ohne Luftzutritt vor sich geht, so ist es klar, daß hier Polymerisationsprozesse auch eine Rolle spielen. Es ist Schwarz und Marcusson (l. c.) gelungen, ein, wie oben beschrieben, mittels Azeton und Rizinusöl erhaltenes Harz, durch Behandlung in Benzinlösung mit Floridin und darauffolgende Extraktion, in 15% harten Peches und 85% sehr dicken Öles zu zerlegen; dieses Öl (E_{20} = etwa 600, E_{50} = 23,5, spez. Gewicht 1,005) wird von den Autoren als eine Übergangsstufe von flüssigen Kohlenwasserstoffen zu Harzen und Hartasphalt betrachtet.

Der Harzgehalt in den Destillaten wächst ganz bedeutend beim Übergang von niederen zu höheren Fraktionen, was die folgenden annähernden Zahlen für Bakuer Destillate zeigen:

	Harzgehalt %
Kerosindestillat	0,30
Spindelöldestillat	3,8
Maschinenöldestillat	8,1[1])
Zylinderöldestillat	14,0
Ölgoudron	39,4

Verschiedene Sauerstoffverbindungen. Neben freien Säuren scheinen in verschiedenen Erdölen auch nicht unbedeutende Mengen esterartiger Verbindungen vorzukommen. Bei der Untersuchung zweier Erdöle aus Grosny, bzw. Petrowsk fand Lidow[2]), daß die Verseifungszahlen bedeutend höher als die Säurezahlen waren; es mußten somit in Erdölen nichtsaure verseifbare Körper zugegen sein. Die aus der Differenz der Verseifungs- und Säurezahlen sich ergebenden Esterzahlen betrugen für das Rohöl von Grosny 4,66, für ein dickes und schweres Rohöl von Petrowsk sogar 16,66! Dasselbe fand einige Jahre später Kraemer[3]) bei der Untersuchung der Rohöle von Wietze und Oelheim, in welch letzteren er den Gehalt an solchen esterartigen Verbindungen zu 3,95% schätzen konnte. Nach Kraemers Ansicht hätte man es hier mit wachsartigen Körpern zu tun, die dem Montanwachs der Braunkohlen[4]) analog wären und zu dem als Urstoff der

[1]) Bedeutend kleinere Zahlen — bis 5% — werden von Marcusson (Mitt. a. d. Materialprüfungsamte 1922, 308) für raffinierte Maschinenöle angegeben. Ich fand in raffinierten russischen Maschinenölen bis 6%, in raffinierten Destillatzylinderölen — bis 9% — Harzstoffe (mittels Floridaerde ausgeschieden).

[2]) Wjestnik jirowich-weschtchestw 1900, 65.

[3]) Chemiker-Zeit. 1907, 675.

[4]) Das Montanwachs besteht hauptsächlich aus dem Ester der Montansäure $C_{28}H_{56}O_2$ (von verzweigter Struktur) mit einem ungesättigten Alkohol vom Schmelzpunkt 50°; Meyer u. Brod, Monatshefte 1913, 1153.

Erdöle angenommenen Algenwachs in nächster Beziehung stünden. Solche wachsartige Körper sollen sich bei der Destillation zum Teil zersetzen, zum Teil in das Destillat übergehen und sich eventuell zusammen mit den Weichparaffinen ausscheiden; in der Tat erwiesen sich die bei 0° ausgeschiedenen Weichparaffine zum gewissen Grade verseifbar, während das bei + 15° kristallisierte Paraffin keine Verseifungszahl ergab. Es muß übrigens bemerkt werden, daß man bisher die verseifbaren Bestandteile der Erdöle nicht in corpore ausgeschieden hat und es daher ganz gut möglich ist, daß sie nicht Ester, sondern Anhydride oder Laktone sind. Die Verseifungszahl der hellen Mineralöle ist sehr klein (z. B. für ein russisches Zylinderöl ist in meinem Laboratorium die Verseifungszahl = 0,3 gefunden worden); in dunkeln ungereinigten Ölrückständen kann sie ganz bedeutende Werte erlangen.

Verschiedene Forscher haben das Vorkommen von Phenolen in Erdölen nachgewiesen, bisher allerdings nur auf indirektem Wege (Geruch, Reaktion mit Bromwasser usw.); in corpore scheint sie Mabery[1]) aus einigen kalifornischen Erdölen isoliert zu haben, obwohl auch darüber keine näheren Angaben vorliegen. Die Phenole können den Erdöldestillaten, zusammen mit Naphthensäuren, mittels Alkalien entzogen werden; die Trennung dieser beiden Körperklassen ist aber keine ganz einfache Operation; der von Markownikow und Ogloblin dazu vorgeschlagene Weg — Zersetzung der alkalischen Lösung mittels Kohlensäure, wobei sich nur Phenole ausscheiden sollten — führt nicht zum Ziele, die ja auch die Naphthensäuren von der Kohlensäure aus ihren Salzen zum Teil verdrängt werden. Man verfährt zur Ausscheidung von Phenolen am besten folgendermaßen. Das Rohgemisch der Naphtensäuren und Phenole wird, in Gegenwart von Salz- oder Schwefelsäure, mit Methyl- oder Äthylalkohol verestert und in kaltes Wasser ausgegossen; nach Auswaschen mit kaltem Wasser werden Phenole aus dem Gemisch mit verdünnter Natronlauge in Kälte ausgezogen. Auf solche Weise erhielt ich aus 1 Kilo Rohnaphthensäuren aus Kerosindestillat 1,85 g dunkelbraunes, in der Kälte erstarrendes Öl, schwerer als Wasser, mit scharfem Phenolgeruch; das Öl ist leicht löslich in Alkalien und gibt eine intensive Rotfärbung mit Nitrodiazobenzol. Nach einer Beobachtung von Schmitz (Mat. grasses 1914, N. 73) konzentrieren sich Phenole beim Aussalzen der Naphthenseifen hauptsächlich in der kleinen (etwa 1% von Seife) öligen Schicht, die sich zwischen Seife und Salzlauge bildet; beim Ansäuern dieses Produkts wird ein nahezu schwarzes, widrig riechendes Öl ausgeschieden, welches mit Nitrodiazobenzol eine scharfe Phenolreaktion gibt.

Es sei auch der Beobachtung Robinsons[2]) erwähnt, der das Vorkommen im pennsylvanischen Erdöl von Azetaldehyd (etwa 0,001%) durch charakteristische Reaktionen nachgewiesen haben will.

Eine äußerst interessante und merkwürdige Feststellung ist neuer-

---

[1]) Proc. of the Americ. phil. soc. 1903, 36; vgl. auch Richardson: Journ. Frankl. Inst. 162, 57. [2]) Journ. of the soc. chem. ind. 1889, 232.

dings von Marcusson[1]) gemacht worden: er hat in drei mit Formalin und Schwefelsäure behandelten Zylinderölen Azetylzahlen gleich 5,6 und 9,5 gefunden; nach Reduktion waren diese Zahlen auf 8,8 bzw. 9 und 10 gestiegen. Wenn hier nicht etwas von dem üblichen Gang der Azetylierung Abweichendes vor sich geht, so würden diese Zahlen auf einen ziemlich beträchtlichen Gehalt der Zylinderöle an Alkoholen und Aldehyden oder Ketonen hinweisen!

d) Schwefelverbindungen.

Der Schwefelgehalt der meisten Erdöle ist sehr gering und beträgt nur in wenigen Fällen 1 % oder mehr; zu den schwefelreicheren Ölen — die manchmal in eine besondere „Maberyt"-Gruppe[2]) untergeordnet werden — gehören besonders verschiedene Erdöle von Nordamerika, wie die von Ohio, Kanada, Lima, Texas, Kalifornien; der Schwefelgehalt der letzteren soll nach Jones[3]) bis 4 % betragen, und in einem mexikanischen Erdöl hat Lohmann[4]) sogar 4,6 % Schwefel gefunden. Sehr schwefelarm sind dagegen die Erdöle von Pennsylvanien, Baku, Hannover, die meisten rumänischen usw. In den meisten Erdölen des Bakudistrikts liegt der Schwefelgehalt unterhalb 0,5 %, gewöhnlich um etwa 0,2 % herum; reicher an Schwefel sind einige Erdöle des Uralgebiets (etwa 1 %). Was die Verteilung des Schwefels in verschiedenen Erdölfraktionen betrifft, so nimmt sein Gehalt gewöhnlich (wenn die Destillation ohne Zersetzung vor sich geht) von den niederen zu den höheren Fraktionen zu und am schwefelreichsten erweisen sich die Rückstände[5]). Bei der Destillation unter Zersetzung können die hochsiedenden Schwefelverbindungen in einfachere zerfallen, und in solchen Fällen können sich die mittleren Fraktionen reicher an Schwefel erweisen als die höheren und der Rückstand. Wie stark solche Zersetzung der Erdölschwefelverbindungen sein kann, zeigen z. B. folgende interessante Versuche Siegfrieds (Petroleum 7, 1920) an einem Erdöl von Jablonky (Ostgalizien): bei der Destillation in gutem Vakuum enthielt das Destillat (etwa 35 % vom Rohöl) etwa 2,5 % S.; als aber die Destillation unter Athmosphärendruck, also mit Zersetzung, vor sich ging, stieg der Schwefelgehalt in dem bis 255° übergegangenen Desitllat (22,3 % vom Öl) auf 10,15 %! Ein Teil des Schwefels verbleibt aber, selbst bei der Destillation unter Zersetzung, im Rückstande und, bei vollständiger Destillation bis zum Trocknen, sogar im Koks; so betrug der Schwefelgehalt im Koks aus einem mexikanischen Öl etwa 5 %[6]).

---

[1]) Mitt. a. d. Materialprüfungsamte 1922, 308.

[2]) Nach dem Namen des um die Untersuchung der Schwefelverbindungen besonders verdienten amerikanischen Forschers Mabery.

[3]) Petroleum 5, 533. [4]) Chemiker-Zeit. 1911, 1120.

[5]) Es kommt aber auch vor, daß schon niedere Destillate einen merkbaren Schwefelgehalt aufweisen; so enthält das Benzindestillat aus dem Grosnyschen Rohöl nach Charitschkoff bis 0,08 % S. — Im Kondensat aus Naturgas von Louisiana haben Coates und Tims (Journ. of the ind. eng. Chem. 1922, 219) sogar 1,09 % S gefunden.

[6]) Egloff u. Morrell, Chem. a. met. eng. 1923, 633.

In vielen Erdölen findet sich Schwefel im freien Zustande; bei der Destillation solcher Erdöle wird Schwefelwasserstoff entwickelt, und zwar nicht nur im Anfange, wo das eventuell ursprünglich vorhandene Gas entweichen könnte, sondern auch mit den höheren Fraktionen, in denen es nur als Reaktionsprodukt zwischen Kohlenwasserstoffen und freiem, bzw. sehr lose gebundenem Schwefel auftreten kann. Bei der Destillation schwefelhaltiger Erdöle tritt übrigens auch Schwefeldioxyd auf. In dem Erdöl von Beaumont (Texas) konnte freier Schwefel direkt nachgewiesen werden: in den höheren Destillaten dieses Öles fanden Richardson und Wallace 0,25% Schwefel in Kristallform[1]); ein von Thiele[2]) untersuchter, aus demselben Rohöl ausgeschiedener Bodensatz enthielt, neben 29,59% Öl, 63,63% freien Schwefel im amorphen und 6,81% im kristallinischen Zustande. Schwefelwasserstoff im gelösten Zustand kommt in Rohölen verhältnismäßig selten vor und tritt meist erst bei der Destillation auf, als Produkt der Zersetzung der Schwefelverbindungen, bzw. der Einwirkung des Schwefels auf Kohlenwasserstoffe. Als ein seltener Fall kann daher das Rohöl von Beaumont zitiert werden, worin der Gehalt an gelöstem Schwefelwasserstoff nach Richardson (l. c.) 0,44% erreicht.

Die in den Erdölen vorkommenden Schwefelverbindungen sind am eingehendsten von Mabery untersucht worden. Ihre Isolierung aus Ohiorohöl[3]) geschah auf folgende Weise. Das Öl wurde mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, die Säure, nach Verdünnen mit Wasser, mit Bleikarbonat oder Kalk gesättigt und die von unlöslichen Sulfaten u. dgl. getrennten Salze in Wasserlösung mit Dampf destilliert: es ging dabei ein hellgelbes Öl vom spez. Gewicht 0,9245 mit 14,97% Schwefel über, das nun einer vielfachen Fraktionierung bei 100 mm Hg-Druck unterworfen und in mehrere, innerhalb je 5° siedende Fraktionen zerlegt wurde. Mit alkoholischer Sublimatlösung bildeten diese Destillate kristallinische Doppelverbindungen, die nach Umkristallisieren, z. B. aus Benzol, analysiert und als Verbindungen des Quecksilberchlorids mit Alkylsulphiden erkannt wurden; auch Doppelverbindungen mit Platinchlorid sind dargestellt und analysiert worden. Keine der erhaltenen Fraktionen zeigte charakteristische Reaktionen von Tiophen oder Merkaptanen. Auf diese Weise isolierten Mabery und Smith die Methyl-, Äthyl-, n. Propyl-, n- und iso-Butyl-, Pentyl-, Äthylpentyl-, Butylpentyl- und Hexylsulfide.

Zu etwas anderen Resultaten gelangten Mabery und Quayle[4]) bei der Untersuchung der Schwefelverbindungen des Kanada-Erdöles; durch Behandlung dieses Öles mit Schwefelsäure, Destillation des verdünnten und neutralisierten Säureauszuges, Fällung mit Sublimat, Zersetzung der Quecksilberdoppelverbindungen mit Schwefelwasserstoff und Rektifikation der Schwefelverbindungen in vacuo wurde eine Reihe von Körpern erhalten von $C_7H_{14}S$ (Siedepunkt 71 bis 73° bei 50 mm Hg) bis $C_{18}H_{36}S$ (Siedepunkt 198 bis 200° bei 50 mm Hg). Bei der Oxydation

[1]) Journ. of the soc. chem. ind. 1902, 316. [2]) Chemiker-Zeit. 1902, 896.
[3]) Journ. of the Americ. chem. soc. 1891, 263; 1894, 83; Berichte 1889, 3303.
[4]) Journ. ol the Americ. chem. soc. 1906, 404.

dieser Körper mit Permanganat bildeten sich entsprechende Sulfone, die auch analysiert wurden. Mit der Sulfidformel stimmt aber schlecht das Verhalten dieser Verbindungen gegen Brom: während Sulfide dabei bekanntlich kristallinische Doppelverbindungen des Typus $R_2S.Br_2$ bilden, reagieren die in Rede stehenden Schwefelkörper mit Brom explosionsartig heftig, ohne wohldefinierte Verbindungen zu geben. Dieser Umstand, sowie die elementare Zusammensetzung veranlaßten Mabery, die Schwefelkörper des Kanadarohöls als hydrierte Thiophene (oder „Tiophane") zu betrachten. Später sind hydrierte Thiophene von Trümpler und Braur (Berichte 43, 545), sowie von Grischkewitsch-Trochimowski (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1916, 901) synthetisch — durch Einwirkung von Schwefelkalium auf entsprechende Alkylendijodide — dargestellt worden, und die Eigenschaften dieser synthetischen Produkte stimmen mit Maberys Thiophanen überein.

Die gleichen Schwefelverbindungen wurden übrigens von Mabery auch aus den Ohio- und Kanadadestillaten selbst, ohne den Umweg über das Säuregoudron, durch Ausschütteln mit alkoholischen Sublimatlösungen ausgeschieden; ein großer Teil des Schwefels bleibt aber dabei im Öl zurück und scheint demnach im Rohöl in anderer Form als in Sulfiden, bzw. Thiophanen enthalten zu sein.

Merkwürdigerweise konnten Kast und Lagai[1]) die Angaben von Mabery in keinem Punkte bestätigen; bei der Behandlung eines 1% S enthaltenden Ohioöles wurde nur ein kleiner Teil der Schwefelverbindungen von konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen und, nach Verdünnen der Säure mit Wasser und Sättigen mit Kalk, konnten durch Destillation keine Schwefelverbindungen erhalten werden. Auch ist z. B. das reine Äthylsulfid nicht fähig, mit konzentrierter oder selbst rauchender Schwefelsäure Sulfosäuren zu bilden; es löst sich zwar in der Säure, scheidet sich aber beim Verdünnen mit Wasser in unveränderter Form wieder aus. Bei der Destillation ihres Ohioöles in vacuo bei 150° erhielten Kast und Lagai ein gelbliches, stark nach Zwiebeln riechendes Öl; bei der Behandlung mit Sublimat gab dieses Öl einen weißen, käsigen, in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslichen Niederschlag, der in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, ein äußerst unangenehm riechendes, schwefelhaltiges Öl ausschied. Diese Sublimatdoppelverbindung ist somit von den analogen Verbindungen der Alkylsulfide und Merkaptane ganz verschieden. Ob diese Widersprüche zwischen Mabery und Kast nur darin ihre Erklärung finden, daß der letztere, wie Mabery meint, kein Ohioöl in Händen hatte (das Ohioerdöl enthält in maximo 0,6% Schwefel, Kast gibt für sein Öl 1% S an), mag dahin gestellt werden.

In Form von Quecksilberdoppelverbindungen sind schwefelhaltige Körper auch aus anderen Erdölen von verschiedenen Forschern ausgeschieden worden. Eine genauere Untersuchung ihrer chemischen Natur bleibt noch aus.

---

[1]) Dinglers Polytechn. Journ. 284, 69.

In vielen Fällen scheint Schwefel in Erdölen zum Teil auch in Form von Tiophenverbindungen enthalten zu sein. So konnte Edeleanu[1]) an den aus rumänischen Erdölen isolierten schwefelhaltigen Körpern, Charitschkoff[2]) am Benzin von Grosny die charakteristischen Tiophenreaktionen nachweisen; allerdings ergab eine kolorimetrische Bestimmung der Indopheninreaktion, daß im Grosnyschen Benzin nur etwa 0,0001 % Thiophen enthalten ist; Girard[3]) will in russischen Ölen auch Thiotolen und Dimethylthiophen gefunden haben. Da, wie V. Meyer[4]) gezeigt hat, Benzindämpfe beim Durchleiten über glühenden Schwefelkies Tiophen bilden, ist die Anwesenheit thiophenartiger Verbindungen in verschiedenen Erdölen sehr wahrscheinlich.

Ganz vereinzelt steht die Angabe Hagers[5]) über die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff im amerikanischen Petroleumäther; da Hager empfiehlt, den Äther zum Entfernen von Schwefelkohlenstoff mit Quecksilber kräftig zu schütteln, und man andererseits jetzt weiß, daß durch Schütteln mit Quecksilber der Schwefelkohlenstoff selbst von den ihm anhaftenden übelriechenden Schwefelverbindungen gereinigt werden kann, so ist es wahrscheinlich, daß Hager bei der Konstatierung der Anwesenheit des Schwefelkohlenstoffs im Petroleumäther sich nur durch den schlechten Geruch des letzteren leiten ließ und der von ihm untersuchte Äther somit nicht Schwefelkohlenstoff, sondern andere, diesen gewöhnlich begleitende Schwefelverbindungen enthielt.

e) Stickstoffverbindungen.

Wie der Schwefel-, ist auch der Stickstoffgehalt der meisten Erdöle sehr klein; die deutschen (Kraemer und Boettcher[6]) scheinen überhaupt stickstofffrei zu sein; das kaukasische Erdöl enthält nach Beilby[7]) 0,05% Stickstoff (die Zahl scheint aber eher zu hoch zu sein), das rumänische 0,09 bis 12%, das pennsylvanische nur 0,008% usw. Zu den stickstoffreicheren gehören die Erdöle Japans, Ohios und besonders Kaliforniens, wo Mabery[8]) bis 2,35% N fand, was einem Gehalt von etwa 30% Stickstoffverbindungen entspricht. Interessant ist zu bemerken, daß die stickstoffreichen Erdöle oft auch einen besonders hohen Schwefelgehalt aufweisen. Peckham (Journ. of the americ. chem. soc. 1894, 48, 254) macht auch darauf aufmerksam, daß der größte Stickstoffgehalt in den Erdölen zu finden ist, welche besonders tief liegen; er erklärt diesen Zusammenhang dadurch, daß Stickstoffverbindungen durch Luftsauerstoff wegoxydiert werden; es erscheint mir noch eine andere Erklärung hier möglich und sogar mehr plausibel — nämlich, daß Stickstoffverbindungen bei der Wanderung des Rohöls aus der Tiefe nach der Erdoberfläche in den Erdschichten adsorbiert bleiben (vgl. Kapitel über Adsorption).

Was die Verteilung der Stickstoffverbindungen in verschiedenen Fraktionen desselben Rohöls betrifft, so läßt sich im allgemeinen die-

[1]) Monit. Pétr. 1909, Nr. 21. [2]) Trudi Bakuer techn. Ges. 1887, 272.
[3]) Journ. Pétr. 1906, Nr. 129. [4]) Berichte 1885, 27.
[5]) Dinglers Polytechn. Journ. 1883, 165. [6]) Berichte 1887, 599.
[7]) Journ. of the soc. chem. ind. 1891, 120. [8]) Ibid. 1900, 502.

selbe Regel wie für den Schwefel aufstellen: der Stickstoffgehalt ist am größten in den höheren Fraktionen und in den Ölrückständen; ein bedeutender Teil bleibt sogar im Koks zurück; so fand Mabery (Proc. of the americ. acad. 1894, 31, 20) im Koks aus Ohioerdöl 0,31 % N, im Koks aus Kanadaerdöl 0,38 % N.

Der Stickstoff findet sich in den Erdölen in Form von basischen Verbindungen, deren Ausscheidung mittels verdünnter Schwefelsäure auf sehr leichte Weise geschieht. Durch Rektifikation in vacuo der aus den sauren Auszügen mit Alkali in Freiheit gesetzten Basen konnten Mabery und Hudson[1]) aus dem kalifornischen Erdöl sechs verschiedene Körper von $C_{12}H_{17}N$ bis $C_{17}H_{21}N$ isolieren; die Formeln wurden durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen festgestellt, der Wasserstoffgehalt ist aber zum Teil nicht ganz sicher. Die Körper haben einen durchdringenden Nikotingeruch, sind schwache Basen, bilden keine gut definierten Salze; durch Chromsäure werden sie völlig oxydiert, zum Teil unter Essigsäurebildung; mit Äthyljodid geben sie Additionsverbindungen, wohl Jodide der quaternären Basen. Nach dem gesamten Verhalten der Basen glaubt Mabery sie als Tetrahydropyridin- und Chinolinderivate auffassen zu können. Nach Peckhams Untersuchungen der Basen des kalifornischen Erdöls sind diese nicht im freien Zustande, sondern an schwache organische Säuren (also wohl Naphthensäuren) gebunden im Erdöl enthalten.

Stickstoffhaltige Basen sind auch in vielen anderen Erdölen aufgefunden worden: von Bandrowsky[2]) und Zaloziecky[3]) in galizischen, von Griffits[4]) in rumänischen, von Chlopin[5]) und Schestakoff[6]) in russischen Ölen usw. Alle diese Körper scheinen zu hydrogenisierten Pyridin- und Chinolinderivaten zu gehören, sind in Wasser wenig, in verdünnten Säuren leicht löslich, geben Doppelverbindungen mit Platinchlorid usw. Das aus dem russischen Kerosindestillat von Schestakoff isolierte Basengemisch (nur 0,006% vom Rohöl) siedete bei 260 bis 270°, enthielt 85,72% C, 8,09% H und 6,6% N, hatte das mittlere Molekulargewicht 225, war optisch inaktiv. Ein ähnliches, scharf nach Pyridin riechendes Basengemisch, mit 85,12% C, 9,32% H und 5,56% N und mittlerem Molekulargewicht 249, gewann Chlopin aus russischem Masut (mit Ausbeute von etwa 0,008 auf Rohöl). Durch fraktionierte Fällung mit Platinchlorid wurde das Gemisch in 6 verschiedene, aber noch nicht reine Basen zerlegt, mit Molekulargewichten von 104 bis 308.

Die von Chlopin untersuchten Stickstoffbasen sind giftig, aber nicht in dem Maße, als daß man durch ihre Wirkung — wenn man ihren äußerst geringen Gehalt in den meisten Rohölen berücksichtigt — den schädlichen Einfluß der Rohölverunreinigung von Flüssen auf das Leben der Fische erklären könnte. Interessant ist eine Beobachtung Peckhams (l. c.), der in einer Pfütze kalifornischen Erdöls,

---

[1]) Americ. journ. of science 1894, 250. [2]) Monatsh. f. Chem. 8, 224, 1887.
[3]) Ebenda 13, 498, 1892. [4]) Bull. de la soc. de chim. Paris 25, 725, 1901
[5]) Berichte 1900, 2837. [6]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1898, 873.

mit Stickstoffgehalt über 1 %, eine Menge lebender Insektenmaden vorfand.

Eine diesen Körpern nahe Zusammensetzung scheint auch die von Zaloziecky aus galizischem Erdöl isolierte Base zu besitzen; viel reicher an Stickstoff ist dagegen die Base, die Griffits aus einem rumänischen Erdöl gewann, und die neben 75,65 % C und 6,65 H 17,8 % N enthielt.

Neben alkaloidartigen Basen sind in verschiedenen Erdölen auch Ammoniumsalze (wohl der Naphthensäuren?) nachgewiesen worden; bei der Destillation der kalifornischen Erdöle wird bei 200 bis 250° starker Ammoniakgeruch merkbar. Im Wasser aus einem Tiefbrunnen in Grosny wies Charitschkow[1]) Methylamin nach und glaubt, daß dieses vom Wasser aus dem benachbarten Erdöl ausgelaugt worden war; in sog. Bohrwässern der Ölfelder sind auch Ammoniumsalze gefunden worden.

f) Mineralische Bestandteile.

Die mineralischen Bestandteile kommen in Erdölen — insofern diese vom mechanisch beigemengten Schmutz frei sind — nur in sehr kleinen Mengen vor, in erster Linie wohl als Salze der Naphthensäuren. Durch Verbrennung eines filtrierten Masut (Erdölrückstand nach Abtreiben von Benzin und Kerosin) aus Balachany (Baku) fanden Markownikow und Ogloblin[2]) 0,14 % Asche, was etwa 0,09 % auf das Rohöl ausmacht; die Asche bestand hauptsächlich aus Kalziumoxyd und Eisenoxyd (dieses wohl zum größten Teil aus dem Eisen der Destillierkessel stammend) und enthielt außerdem kleine Mengen Tonerde, Kupfer und Silber. Der Gehalt an Asche in Rohölen des Bakudistriktes ist gewöhnlich viel niedriger, als es der Analyse von Markownikow entspricht, und liegt gewöhnlich unter 0,01 %. Verhältnismäßig sehr viel Kupfer (0,19 %) hat Benignus[3]) im Rohöl von Patagonien gefunden. Dasselbe Rohöl enthielt auch 0,05 % Phosphor. Phosphor und Schwefelarsen, neben größeren Mengen freien Schwefels wurden von Thiele[4]) auch im Erdöl aus Beaumont (Texas) nachgewiesen. Ob zwischen dem Aschengehalt der Rohöle und ihrer sonstigen Zusammensetzung ein Zusammenhang besteht, ist noch nicht untersucht worden. Einige vorläufige Bestimmungen lassen mich als wahrscheinlich annehmen, daß der Aschengehalt mit dem Gehalt an Harzen und Asphalten zunimmt; es haben sich nämlich folgende Zahlen für einige Rohöle des Bakudistrikts ergeben:

Rohöl aus	Spez. Gew.	% Harz und Asphalt	Aschegehalt %
Ssurachany . . .	0,8517	2,82	0,0032
Balachany . . .	0,8822	10,0	0,0055
Bibi-Eybat . . .	0,8881	13,1	0,0032
Binagady	0,9239	19,6	0,0138

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1906, 1275. [2]) Ebenda 1883, 253.
[3]) Petroleum 5, 456. [4]) Chemiker-Zeit. 1902, 896.

g) Wasser.

Wie wir in einem späteren Kapitel sehen werden, ist die Löslichkeit von Wasser in den Erdölkohlenwasserstoffen sehr klein. Der eigentliche Wassergehalt der Erdöle ist somit stets nur sehr gering. Wohl aber enthalten die meisten Erdöle, neben diesen kleinen, praktisch bedeutungslosen Mengen gelösten Wassers, mehr oder weniger große Mengen Wasser in feinverteilter Form als Suspension. Oft scheidet sich dieses Wasser, beim Stehen des Erdöls, besonders unter Anwärmen, von selbst aus. In solchen Fällen bleibt im abgestandenen Erdöl weniger als 1% Wasser, in Form von mikroskopisch kleinen Kügelchen, die sich weiterhin schon viel langsamer absetzen, eben weil sie so klein sind. Je leichter und dünnflüssiger das Öl, desto schneller setzen sich die suspendierten Tropfen ab; deshalb wächst der Wassergehalt in den abgestandenen Ölen mit ihrem spezifischen Gewicht und ihrer Zähigkeit. Alle diese Regelmäßigkeiten werden durch das bekannte Gesetz von Stockes bestimmt:

$$V = \frac{2r^2 (s_1 - s)g}{9\eta},$$

wo V die Fallgeschwindigkeit bedeutet, r = Radius der Kugel, s_1 = sein spezifisches Gewicht, s = spezifisches Gewicht des Mediums, g = Gravitationskonstante, η = innere Reibung des Mediums.

Sehr oft jedoch wirken verschiedene Umstände störend auf das vollständige Absetzen des suspendierten Wassers, und in solchen Fällen kann es unbestimmt lange Zeit im Öl zurückgehalten werden, und zwar in Mengen, die manchmal einige Zehnerprozent erreichen. Dies sind sog. Erdölemulsionen. Über ihre Struktur und die Bedingungen ihres Entstehens wird weiter die Rede sein. Hier will ich noch einiges über die chemische Zusammensetzung der die Öle begleitenden Gewässer mitteilen.

Das das Erdöl begleitende sog. Bohrwasser enthält meistens verschiedene Salze in sich gelöst, hauptsächlich Kochsalz, dann auch $CaCl_2$, $MgCl_2$ u. dgl.[1]). Sehr lange Zeit bestand die Meinung und jetzt auch noch behaupten manche Forscher, daß das Bohrwasser keine Sulfate enthalten könne, da diese Salze durch Erdölkohlenwasserstoffe zu Sulfiden reduziert werden, z. B. nach dem Schema:

$$Me_2SO_4 + CH_4 = Me_2S + CO_2 + 2H_2O = Me_2CO_3 + SH_2 + H_2O,$$

wobei Schwefelwasserstoff durch Luftsauerstoff weiter zu Schwefel oxydiert werden kann nach der bekannten Reaktion:

$$SH_2 + O = H_2O + S.$$

Durch diese Prozesse läßt sich erklären, warum in vielen Gegenden (Texas, Luisiana, Italien und in Rußland in dem Rayon vom Emba u. a.) das Erdöl von mehr oder weniger reichen Schwefelablagerungen begleitet wird.

Wenn wir aber auch zugeben müssen, daß in vielen Bohrwässern die schwefelsauren Salze ganz fehlen oder nur in ganz geringen Mengen

[1]) Das Bohrwasser von Balachany enthält im ganzen bis 17% Salze.

vorhanden sind, so haben doch neuere Untersuchungen in manchen Fällen sehr bedeutende Mengen dieser Salze nachgewiesen; z. B. fand Charitschkow[1]) im Wasser eines Bohrlochs in Grosny, beim Gesamtgehalt an Salz = 5,708 g pro Liter, 1,207 g schwefelsaures Natron.

Von den übrigen Bestandteilen der Bohrwässer sind die wichtigsten Jod, Brom, sowie Fett- und Naphthensäuren. Das Vorhandensein von Jod- und Bromnatrium, wie auch von Fettsäuren, angefangen von der Ameisensäure bis zur Kapronsäure, hat schon in den achtziger Jahren Potylizin im Bohrwasser von Koudako entdeckt. Der See Bejük-Schor bei Baku, der von den Balachanyschen Bohrwässern gespeist wird, enthält, nach den Bestimmungen Herrs[2]), 0,0058% Jod und 0,008% Brom. Eine ähnliche Anhäufung von Jod — 0,064% — fand Urasow in dem See, welcher den Erdölaustritt auf der Insel Swiatoj begleitet. Sehr interessant ist auch die Beobachtung dieses Forschers, daß in dem See Kala (auf der Apscheronhalbinsel) das Jod nicht in Form von Jodnatrium, sondern als $NaJO_3$ enthalten ist.

Verschiedene Forscher fanden in Bohrwässern Naphthensalze. Besonders interessant sind die Beobachtungen Sokolows[3]), der im Bohrwasser von Grosny 0,1832% Natronseifen von Säuren fand, die durchschnittlich der Formel $C_{11}H_{20}O_2$ entsprachen, und Herrs (l. c.), der aus dem Wasser des Bejük-Schor-Sees 0,1% Naphthensäuren erhielt, welche dadurch merkwürdig sind, daß ihr spezifisches Gewicht über 1 beträgt.

Endlich will ich noch auf das Auffinden von Ammoniak und Methylamin in den Bohrwässern Grosnys durch Charitschkow[4]) hinweisen.

3. Erdölgas.

Das Erdöl, wie es aus der Erdtiefe kommt, wird fast immer von Gasen begleitet; auch strömen solche Gase selbständig aus sog. trockenen Bohrlöchern aus. Es sind recht viele Arbeiten der Untersuchung gewidmet, aus welchen Verhindungen Erdölgase verschiedener Provenienz bestehen. Leider aber handelt es sich meistens um analytische Verfahren, welche, wie die neueren Forschungen[5]) gezeigt haben, recht viele Fehler enthalten. Dies bezieht sich besonders auf Bestimmung des Wasserstoffes, der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffoxyd, so daß wir uns zu den diesbezüglichen Zahlen älterer (wie auch mancher neuer) Forscher recht vorsichtig verhalten müssen. Wie groß manchmal diese Fehler sind, sehen wir z. B. an den Zahlen, die sich auf die Gase des pennsylvanischen Erdölgebiets beziehen; während eine Reihe früherer Forscher in diesen Gasen bis 1,0% Kohlenstoffoxyd, 1% Olefine und bis 35,92% Wasserstoff fanden, konnte Philipps, der viel verläßlichere analytische Methoden gebrauchte,

[1]) Neftjanoje Djelo 1906, 550. [2]) Bakuer Trudi 1917, Nr. 1.

[3]) Zap. russ. techn. Ges. 1912, 755; der Autor selbst hält diese von ihm ausgeschiedene Säure für ein chemisches Individuum, führt aber keine anderen Beweise dafür an, als Elementaranalyse, was natürlich seine Behauptung nicht genügend kräftigt. [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 12, 75, 1906.

[5]) S. besonders Czakó, Karlsruher Dissertation.

gar keine Spur von den drei eben erwähnten Stoffen in verschiedensten von ihm untersuchten pennsylvanischen Gasen finden. Auch in anderen Erdölgasen sind diese drei Stoffe, wenn überhaupt, so nur in kleinen Mengen aufgefunden worden.

Insofern das Erdölgas von Luft befreit ist, — und diese kann sich dem Gas in beliebiger Proportion bei seinem Herausströmen an die Erdoberfläche zugesellen, wenn keine Maßregeln dagegen getroffen sind —, müssen wir Methan und seine Homologe als Hauptbestandteile der Gase betrachten. Man unterscheidet zwei Typen von diesen Gasen, „trockenes" und „feuchtes". Als Beispiel trockenen Gases kann das Gas von Ssurachany dienen, welches über 90% Methan (gewöhnlich 93 bis 94%) neben 1 bis 1,5% seiner Homologe[1]) und 4 bis 5% Kohlensäure enthält. Zu den trockenen Gasen gehört auch das berühmte Pittsburger Gas, wie auch viele andere Gase Nordamerikas. In den „feuchten Gasen" tritt Methan, im Gegenteil, wesentlich zurück, und in den Vorderplan treten Äthan, Propan u. a. Homologe. Als Ausnahmefall wird in der Literatur ein Gas von Queensland (Australien) genannt, das 5,8% aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten soll[2]). Im Gaskondensat aus Terrebonne (Süd-Louisiana) fanden Coates und Tims[3]) zyklische Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}, u. a. Dimethyldizyklopentyl.

Wie schon erwähnt, kann das Erdölgas mehr oder weniger Luft als Beimischung enthalten; dann muß in ihm das Volumverhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff wie 4:1 sein. Oft aber ist dies Verhältnis größer; in solchen Fällen ist der entsprechende Stickstoffüberschuß nicht aus der Atmosphäre in das Gas zufällig hineingeraten, sondern tritt als selbständiger Bestandteil des Gases auf. Der Gehalt an solchem überschüssigen Stickstoff in den Erdölgasen ist gewöhnlich nicht groß; in den Gasen der Apscheroninsel fehlt er, wie es scheint, ganz. Manche Gase dagegen sind sehr reich an Stickstoff, und in Ausnahmefällen können sie sogar die Hauptmasse des Gases bilden; so fand man im Gas von Dexter (Kansas), neben 14,33% Methan und 0,1% Sauerstoff, 82,87% Stickstoff; Henderson (l. c.) beschreibt ein Gas aus Oregon, welches sogar 97,9% Stickstoff (bei 2,0% Methan) enthielt. Natürlich ist es möglich, daß die Urquelle dieses Stickstoffes die Atmosphärenluft ist, aus der, dank der Oxydation der organischen Bestandteile, der Sauerstoff entschwunden ist; ebenso möglich ist aber die Vermutung, daß er als Zersetzungsprodukt stickstoffhaltiger organischer Stoffe entsteht.

Kohlensäure, die fast immer das Erdölgas in geringen Mengen begleitet, kann auch in sehr bedeutenden Mengen auftreten. Besonders

[1]) Interessant ist die Beobachtung Burrels und Oberfells (Journ. of the ind. eng. Chem. 1915, 1519), daß das Gas aus ein und demselben Gebiet bei Pittsburg in der Tiefe von 700 Fuß nur aus Methan besteht (mit Beimischung von 1,2% N), während es in der Tiefe von 2295 Fuß 5,2% Äthan enthält: wahrscheinlich liegt der Grund hierfür in der schnelleren Effusion des Methans, als eines leichteren Gases.

[2]) Henderson: Petr. Rev. 1916, 291; Journ. of inst. petr. techn. 1916, 195.

[3]) Journ. of the ind. eng. chem. 1922, 219.

reich an Kohlensäure sind die Gase von Balachany und mehr noch von Bibi-Eibat; in letzteren fand Herr[1]) öfters 25 bis 40% und in einem derselben sogar 53% Kohlensäure. Da aber andererseits in diesen Gasen kein überschüssiger Stickstoff vorhanden ist, so kann die Gegenwart der Kohlensäure nicht als Folge der Oxydation des Öles oder anderer organischer Stoffe durch Luftsauerstoff erklärt werden. Herr meint, daß Kohlensäure als Urquelle die doppeltkohlensauren Salze der Bohrwässer hat; in Ssurachany, wo das trockene Gas nicht von Wasser begleitet wird, steigt der Gehalt an Kohlensäure nicht über ein paar Prozent[2]). Möglich ist es aber auch, daß die Kohlensäure als Zersetzungsprodukt der Fette auftritt, indem diese die Karboxylgruppe von sich abspalten.

Interessant ist es schließlich, den Gehalt mancher Erdölgase an Helium und anderen seltenen Gasen (wie z. B. Argon und Neon) zu erwähnen. Besonders viel Helium — bis 1,84% — ist in verschiedenen Gasquellen des Erdölgebiets von Kansas gefunden worden; diese Gase sind auch an überschüssigem Stickstoff sehr reich, und, wie es scheint, steigt und fällt der Gehalt an Helium mit dem Stickstoffgehalt[3]).

Außer seinem unmittelbaren Werte gewinnt das Erdölgas immer mehr an Bedeutung, indem es in letzter Zeit zur Gewinnung von leichtem Benzin durch partielle Verflüssigung benutzt wird. Der Verflüssigung unterliegen dabei die Homologen von Methan, angefangen von Butan; und je „feuchter" das Gas ist, desto leichter scheidet sich aus ihm Benzin aus. Wie sehr diese Fabrikation in den Vereinigten Staaten an Bedeutung gewonnen hat, sieht man aus folgenden Zahlen: Im Jahre 1911 wurden auf 176 Anlagen bis 7,5 Millionen Gallonen Benzin extrahiert; im Jahre 1920 auf 620 Anlagen 282 Millionen Gallonen. Die Ausbeute an Benzin gleicht 1,5 bis 3 Gallonen (d. h. 6,7 bis 13 Liter) auf 1000 Kubikfuß Gas; das durchschnittliche spez. Gew. ist 0,62 bis 0,66. Was die Herstellung des Benzins aus dem Gase betrifft, so sind dafür drei Hauptmethoden in Benutzung: 1. Abkühlung und Druck; 2. Durchwaschen des Gases mit Ölen; 3. Ausscheidung der Benzinkohlenwasserstoffe durch Adsorption, z. B. mit Kohle. In die Details dieser Verfahren einzugehen, entspricht nicht dem Plan des Buches; der sich dafür interessierende Leser sei z. B. auf die Arbeit von Burrell, Biddison und Oberfell[4]) verwiesen.

[1]) Bakuer Trudi 1908, Nr. 5.

[2]) Im Zusammenhang damit ist es interessant, die Beobachtung Springs zu erwähnen (Zeitschr. f. physikal. Chem. 52, 248), daß aus dem mit kohlensaurem Gas gesättigten Wasser der Sand bis zu 20% desselben verdrängt.

[3]) Cady und MacFarlan: Journ. of the Americ. chem. soc. 1906, 29, 1523. In neuerer Zeit wird in den Vereinigten Staaten Helium aus Erdölgasen in größeren Mengen gewonnen und zur Füllung von Luftschiffen gebraucht.

[4]) Petroleum 12, 1106.

B. Physik.

1. Spezifisches Gewicht.

Das spezifische Gewicht der bekannten Erdöle variiert von etwa 0,730 bis über 1. Richardson und Mackenzie[1]) beschreiben ein Erdöl aus Kuba mit spez. Gew. 0,732; ein Öl mit spez. Gew. 0,735 ist in Tulsa (U. S. A.) aufgefunden worden[2]). Das größte bisher beobachtete spez. Gew. 1,06 wird von Redwood[3]) für ein mexikanisches Rohöl angegeben; bei einem anderen mexikanischen Öl fand derselbe Autor das spez. Gew. 1,04, bei einem persischen 1,016; ein von Baskakow[4]) untersuchtes gurisches Rohöl (Kaukasus) hatte das spez. Gew. 1,038 usw. Wenn somit das Vorkommen von Erdölen mit spez. Gew. über 1 nicht bestritten werden kann, so sind diese ganz schweren Produkte so stark verharzt und dick, daß sie schon an der Grenze von Asphalten stehen, und man kann daher wohl behaupten, daß die typischen Erdöle leichter als Wasser sind. Erdöle mit spez. Gew. über 0,900 sind schon zu den schweren zu zählen; sie sind meist ziemlich dickflüssig, dunkelbraun bis schwarz gefärbt, haben einen hohen Flammpunkt (s. w.), enthalten keine oder nur sehr wenig leichtflüssige Bestandteile und viel Asphaltstoffe. Von den europäischen Erdölen gehören zu dieser Gruppe die Öle von Hannover, einige rumänische (z. B. Tzintea), galizische (Plooze), kaukasische (Binagady und Heilige Insel bei Baku u. a.); von den außereuropäischen sind besonders schwer die Erdöle von Mexiko, Texas, Kalifornien, Südamerika, Algerien, Japan u. a. In den meisten dieser Naphthagebiete finden sich aber sowohl schwere, wie leichte Erdöle; so z. B. variieren die spezifischen Gewichte der Erdöle von Ostgalizien von 0,750 bis 0,950, der japanischen von 0,805 bis 0,988 usw. Nicht nur auf ein und demselben Gebiete, sondern sogar in fast unmittelbarer Nachbarschaft kommen Öle von verschiedenen spezifischen Gewichten vor: so z. B. fand Edeleanu[5]) in zwei nur 120 m voneinander entfernten und fast gleich tiefen Bohrlöchern von Pacurretzi Öle von spez. Gew. 0,798 und 0,900; das Erdöl von Tzintea gehört zu den schwersten in Rumänien; vor einiger Zeit hat man aber hier ein sehr leichtes Öl mit spez. Gew. 0,765 aufgefunden[6]) usw.

In vielen Fällen läßt sich ein Zusammenhang zwischen dem spezifischen Gewicht und der Tiefe, aus der das Erdöl kommt, nachweisen. Dieser Zusammenhang kann sich aber auf zweierlei Weise äußern. Auf einigen Naphthagebieten (Pennsylvanien, Wietze in Hannover, Grosny im Kaukasus u. a.) findet man das spezifische Gewicht des Erdöls um so kleiner, je tiefer man bohrt; in Pennsylvanien z. B. existieren nach Höfer[7]) drei Erdöl führende Sandschichten, von denen der tiefsten Öle mit spez. Gew. von 0,7777 bis 0,8000, der mittleren um 0,8235, der obersten von 0,8750 bis 0,8484 entspringen.

---

[1]) Journ. of the soc. chem. ind. 1910, 681. [2]) Petroleum 3, 1208. [3]) Petroleum a. its Products 198. [4]) Trudi Bakuer techn. Ges. 1889, 109. [5]) Monit. Petr. 1909, Nr. 21. [6]) Österr. chem.-techn. Zeit. 1910, 128. [7]) Das Erdöl S. 38.

Andererseits hat man auf den Ölfeldern von Balachany, Bibi-Eibat, Elsaß u. a. das umgekehrte Verhältnis — das spezifische Gewicht der Öle nimmt hier beim Eindringen in die Tiefe zu. Ein sehr interessanter Fall solcher Abhängigkeit wurde vor mehreren Jahren bei der Ges. *Gebr. Nobel in Balachany beobachtet: ein Bohrloch funktionierte* hierwährend mehrerer Jahre und gab, von einer Tiefe von etwa 420 m, ein Öl vom spez. Gew. 0,867; durch irgendeinen Umstand wurde nun das Bohrlochrohr auf der Tiefe von etwa 300 m durchbrochen — die Folge davon war, daß das spez. Gew. des Erdöls auf 0,812 sank!

Hierher gehört auch die Erscheinung, daß das Erdöl, welches aus ein und demselben Bohrloch fontäniert, allmählich schwerer wird; so z. B. war das spez. Gew. des Rohöls einer Fontäne in Ssurachany am 17. XI. 0,8317, am 18. XI. 0,8346, am 19. XI. 0,8383.

Das Auftreten von solchen zwei diametral entgegengesetzten Regelmäßigkeiten läßt sich wohl am einfachsten durch folgende Annahmen erklären. Die Erdöle sind, selbst in den tieferen Erdschichten, insofern diese porös und für die Luft durchlässig sind, einer Verdunstung und Oxydation unterworfen; da beide diese Prozesse eine Zunahme des spezifischen Gewichts zur Folge haben, so ist zu erwarten, daß das spezifische Gewicht der Rohöle eines und desselben Feldes in der Richtung von unten nach oben zunimmt. Andererseits aber wird für viele Erdöle angenommen, daß sie in ihrer Vorgeschichte eine Wanderung erlitten und dabei durch poröse Schichten filtriert haben; bei solcher Filtration werden, wie weiter ausführlich auseinandergesetzt sein wird, die schwersten Bestandteile der Erdöle in der Filtrationsschicht am meisten zurückgehalten; in den Fällen — und solche werden wohl die häufigsten sein — wo solche Filtration unter dem Drucke der Gase im Erdinnern von unten nach oben stattfand, muß das spezifische Gewicht eines Erdöls in den oberen Schichten kleiner sein als in der Tiefe.

Eine interessante Analyse der Faktoren, welche die Veränderungen des spezifischen Gewichts von Rohölen in Abhängigkeit von der Tiefe ihrer Lagerung bewirken, hat Benkendorf für den Distrikt von Balachany gegeben (Bakuer Trudi 1915, Nr. 3). Hier, auf verhältnismäßig kurzen Entfernungen und innerhalb einer und derselben Antiklinale werden beide oben erwähnte entgegensetzte Regelmäßigkeiten angetroffen: in Ssurachany nimmt das spezifische Gewicht der Erdöle mit der Tiefe ununterbrochen zu, in Balachany aber (oder richtiger in dem südwestlichen Flügel der Ssurachany-Balachany-Antiklinale) nimmt es bis zur gewissen Tiefe (zwischen etwa 160 und 240 m) ab und dann erst bei weiterer Vertiefung zu. Dieser Unterschied läßt sich nun einfach erklären. In Ssurachany sind die Erdöl führenden Schichten durch eine gut erhaltene Lehmdecke vor Verwitterung und Luftoxydation geschützt. Im südwestlichen Flügel von Balachany dagegen ist diese Lehmdecke zerstört und daher die oberen Erdölschichten der Verwitterung und Oxydation ausgesetzt; diese Prozesse nehmen aber natürlich mit der Tiefe ab und hören auf gewisser Tiefe ganz auf: von hier ab muß das spezifische Gewicht des Rohöls bei weiterer Vertiefung wieder zunehmen.

Aus der Arbeit Benkendorfs mag noch eine interessante Beobachtung zitiert werden: in den Fällen, wo das spezifische Gewicht des Erdöls mit der Tiefe wächst, nimmt auch der Gradient des spezifischen Gewichts (das heißt sein Zuwachs pro 1 m) mit der Tiefe zu; so z. B. hat Benkendorf in Balachany folgende Zahlen gefunden:

Tiefe	Spez. Gew.	Gradient
190 m	0,7817	
		0,0000566
296 „	0,7873	
		0,0001609
360 „	0,7976	
		0,0002118
394 „	0,8048	
		0,0002682
526 „	0,8402	
		0,0002833
580 „	0,8555	
		0,0003150
600 „	0,8618	

Solche Regelmäßigkeit bestätigt, wie mir scheint, die oben ausgesprochene Vermutung, daß die Abnahme des spezifischen Gewichts der Erdöle beim Übergang von den tieferen Schichten zur Oberfläche durch die Adsorption der harzigen und dergleichen schweren Bestandteile bedingt wird: in der Tat, diese Adsorption muß um so energischer sein, das heißt um so größere Abnahme des spezifischen Gewichts nach sich ziehen, je mehr Harzstoffe im Rohöl enthalten sind; in dem Maße, in welchem das Rohöl nach oben hinaufsteigt und seine Harz- und Asphaltstoffe verliert, wird die Adsorption schwächer und der Gradient des spezifischen Gewichts kleiner.

Die großen Unterschiede in den spezifischen Gewichten verschiedener Erdöle stehen im Zusammenhange einerseits mit ihrem verschiedenen Gehalt an niedrig siedenden — leichten und hochsiedenden — schweren Kohlenwasserstoffen, sowie an schweren Asphalt- und Harzstoffen, andererseits aber auch mit der Zugehörigkeit der Kohlenwasserstoffe zu verschiedenen chemischen Reihen. Wenn man nämlich gleich hochsiedende gesättigte (paraffinische), naphthenische und aromatische Kohlenwasserstoffe miteinander vergleicht, so findet man, daß die ersteren das kleinste, die letzteren das größte spezifische Gewicht haben, während Naphthene in der Mitte stehen. Erdöle, die, wie die pennsylvanischen, an gesättigten Kohlenwasserstoffen besonders reich sind, haben daher im allgemeinen ein niedrigeres spezifisches Gewicht als die naphthenischen (wie z. B. die Erdöle von Baku) oder gar als die, die viel aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten. Dieser durch die chemische Natur der Kohlenwasserstoffe bedingte Unterschied in den spezifischen Gewichten, der in den Rohölen selbst durch verschiedenen Gehalt an Asphalt- und anderen Stoffen verdeckt sein kann, kommt bei den Destillaten besonders klar zum Vorschein. Die pennsylvanischen Benzine, Leuchtöle und Schmieröle sind daher bedeutend leichter als die kaukasischen, und noch schwerer als das russische Benzin ist z. B. das an aromatischen Kohlenwasserstoffen besonders reiche Benzin von den Sundainseln.

Das spezifische Gewicht verschiedener Fraktionen eines und desselben Erdöls nimmt im allgemeinen mit der Destillationstemperatur zu. Diese Regelmäßigkeit kann aber auch auf Ausnahmen stoßen, wenn man sehr enge und naheliegende Fraktionen vergleicht; so z. B.

hat das bei 64° siedende tertiäre Methyldiäthylmethan ein höheres spezifisches Gewicht ($0{,}677_{20°}$), als das bei 69° siedende, normale Hexan (spez. Gew. 0,660; vgl. auch S. 7).

Die Veränderungen der spezifischen Gewichte der Erdöle und Erdöldestillate beim Vermischen untereinander sind noch nicht irgendwie gründlich untersucht worden. Im allgemeinen nimmt man an — und für praktische Zwecke trifft dies meist mit genügender Genauigkeit zu —, daß die Öle dabei weder eine Dilatation, noch eine Kontraktion erleiden, so daß das spezifische Gewicht eines Gemisches nach der einfachen Mischregel aus den Bestandteilen berechnet werden kann. Für die Fälle aber, wo das eine der zu mischenden Öle paraffinhaltig ist, gilt diese Regel sicherlich nicht, denn es findet dabei eine teilweise Lösung der festen Paraffinteilchen des ersten Öles in den Kohlenwasserstoffen des zweiten statt, und da die Auflösung von Paraffin von bedeutender Ausdehnung begleitet wird, muß das spezifische Gewicht des Gemisches kleiner ausfallen, als es sich nach der Mischregel berechnen läßt. Solches wurde denn auch wirklich zum erstenmal von Grotowsky für technische Paraffinöle beobachtet; einen weiteren sehr prägnanten Fall beschrieben dann Engler und Boehm[1]): aus einem Vaselin vom spez. Gew. 0,8785 schieden sie durch Fällung mit Alkoholäther 40,8 % eines festen Paraffins mit spez. Gew. 0,8836 aus, und es war ein Öl vom spez. Gew. 0,8809 hinterblieben — das spezifische Gewicht des Gemisches war somit bedeutend kleiner als das jedes einzelnen Bestandteiles.

Es scheint, daß auch beim Vermischen von flüssigen, paraffinfreien Erdölprodukten Volumzunahme eintreten kann; so fanden Jackson und Young[2]) beim Vermischen von Benzol und n-Hexan eine Expansion bis etwa 0,4%; ob solches auch in anderen Fällen vorkommt, ist nicht bekannt.

Ein umgekehrtes Verhältnis, d. h. Zusammenziehung statt Ausdehnung, wird beim Vermischen der höheren Erdölfraktionen und Rückstände im Benzin oder Kerosin beobachtet. Diese Zusammenziehung ist um so bedeutender, je weiter voneinander die betreffenden Produkte abstehen, je reicher das Öl an Harz und Asphaltstoffen und je kleiner sein Paraffingehalt. So z. B. habe ich folgende Zahlen erhalten, als ich die spezifischen Gewichte verschiedener Produkte einmal direkt bestimmte, das anderemal aus den spezifischen Gewichten ihrer Gemische mit Benzin (vom spez. Gew. 0,74364) berechnete:

	Direkt bestimmt	Berechnet aus dem spez. Gew. des Gemisches	Differenz in %
Pyronapht[3]) . . .	0,85338	0,85550	0,247
Maschinenöl . . .	0,90720	0,91239	0,572
Mazut	0,91228	0,91814	0,642
Ölgoudron	0,94421	0,94890	0,497
Vapor T	0,90995	0,91589	0,648

[1]) Dinglers Polytechn. Journ. 262, 469. [2]) Journ. of soc. chem. 73, 922, 1898.
[3]) Pyronapht ist eine schwere Kerosinsorte. Mazut (Erdölrückstand nach Abtreiben von Benzin und Kerosin) und Vapor T (ein spezielles Zylinderöl der

Viel kleinere Differenzen werden erhalten, wenn man zur Verdünnung der schweren Öle, statt Benzin, Kerosin nimmt; für das Vapor T wurde z. B. auf diese Weise das spez. Gew. 0,91186 gefunden.

2. Zähigkeit.

Unter Zähigkeit oder Viskosität oder Koeffizient der inneren Reibung versteht man in der Physik diejenige Eigenschaft von fließbaren Stoffen, die, neben der Größe der reibenden Fläche und der Verschiebungsgeschwindigkeit, den beim Fließen zu überwindenden inneren Reibungswiderstand bestimmt. Man unterscheidet zwischen der absoluten und relativen oder spezifischen Zähigkeit, indem die erste in absoluten Maßeinheiten (Zentimeter, Gramm, Sekunde), die zweite in bezug auf die Zähigkeit des Wassers (gewöhnlich bei 0°) ausgedrückt wird. Die absolute Zähigkeit von Flüssigkeiten läßt sich, nach dem Gesetze von Poiseuille, durch Messen der aus einer Kapillare ausfließenden Menge bestimmen; ist r der Radius, l die Länge der Kapillare (beide in Zentimeter), p der zur Überwindung des Reibungswiderstandes in der Kapillare verwendete Druck, v das Volumen der in t Sekunden ausgeflossenen Menge Flüssigkeit (in Kubikzentimetern), so ist die absolute Zähigkeit

$$\eta = \frac{\pi p r^4 t}{8 l v}.$$

Da diese Bestimmungsmethode ziemlich zeitraubend und umständlich ist, sieht man von ihr in der Praxis der Erdölindustrie ganz ab; da aber die Zähigkeit hier, wie wir besonders bei der Besprechung von Leucht- und Schmierölen sehen werden, dennoch eine hervorragend wichtige Rolle spielt, hat man eine viel einfachere Methode ausgearbeitet, die gestattet, statt der Zähigkeit eine andere, zu ihr in Beziehung stehende Größe genug genau auf einfache Weise zu messen. Man hat zu diesem Zwecke verschiedene Viskosimeter konstruiert, in denen die Ausflußzeit von Ölen unter genau definierten Bedingungen gemessen wird; es ist klar, daß von zwei Flüssigkeiten diejenige, deren Zähigkeit kleiner ist, aus einem beliebigen Viskosimeter schneller ausfließen wird; das quantitative Verhältnis der Ausflußzeiten wird aber in verschiedenen Viskosimetern sehr verschieden ausfallen, und die mittels verschiedener Viskosimeter gefundenen Größen werden zu den wahren Zähigkeiten in verschiedenem und im allgemeinen keinem einfachen Verhältnis stehen. Für die praktische Bewertung des Zähigkeitsgrades eines Erdöls oder Erdölprodukts wird die Bestimmung der Ausflußzeit aus einem bekannten Viskosimeter im allgemeinen für ausreichend gehalten; bei der Benutzung des am meisten verbreiteten Viskosi-

---

Firma Gebr. Nobel für überhitzten Dampf) stehen ihren spezifischen Gewichten nach dem Maschinenöl nahe, sind aber an Harzstoffen bedeutend reicher und ergeben daher eine stärkere Zusammenziehung; das Ölgoudron, welches noch harzreicher ist, enthält dagegen relativ viel Paraffin, dessen Ausdehnung beim Vermischen und Auflösen in Benzin die durch Harzstoffe hervorgerufene Zusammenziehung zum Teil paralysiert, weshalb die Totalkontraktion sogar kleiner als für das Maschinenöl resultiert.

meters von Engler wird gewöhnlich diese Ausflußzeit zur Ausflußzeit von Wasser bei 20° C in Beziehung gebracht (sog. Englergrade). Für die wissenschaftliche Behandlung verschiedener Fragen — und, wie wir im dritten Abschnitt sehen werden, hat solche Behandlung auch einen hohen praktischen Wert — ist aber die Kenntnis dieser rein konventionellen Größen unzureichend, und ist es nötig, zur wahren Zähigkeit zurückzugreifen. Es muß daher als ein großes Verdienst Ubbelohdes bezeichnet werden, eine Formel und spezielle Tabellen[1]) ausgearbeitet zu haben, die erlauben, aus den Viskositätsgraden des Englerschen Viskosimeters die wahre spezifische Zähigkeit (z) zu berechnen. Diese Formel lautet:

$$z = s\left(4{,}072 \cdot \frac{T}{T_w} - 3{,}513 \cdot \frac{T_w}{T}\right);$$

s bedeutet hier das spezifische Gewicht des Öles, T seine Ausflußzeit aus dem Englerschen Viskosimeter, T_w die Ausflußzeit des Wassers aus demselben Viskosimeter. Wie groß die Unterschiede zwischen den Englerschen Viskositätsgraden (oder, wie man gewöhnlich kurzweg sagt, „Viskositäten") und den wahren Zähigkeiten sind, zeigen folgende Zahlen (berechnet aus den Ubbelohdeschen Tabellen für ein Öl vom spez. Gew. 0,900 und einen Viskosimeter mit 51″ Wasserausflußzeit):

Englergrade	Spez. Zähigkeit	Englergrade	Spez. Zähigkeit
1	0,504	20	73,17
2	5,75	30	109,8
3	9,94	40	146,5
4	13,86	50	183,2
5	17,69	60	219,6
10	36,36		

Wie man sieht, sind die Werte der spezifischen Zähigkeit bei den höheren Viskositätsgraden (von etwa 10 angefangen) diesen proportional; für dünnere Öle dagegen hört diese Proportionalität ganz auf, und die Werte der spezifischen Zähigkeit wachsen viel schneller als die Englergrade. Auch ist aus diesen Zahlen zu sehen, wie wenig genau uns die Englerschen Grade über die wirkliche Zähigkeit der sehr dünnflüssigen Öle unterrichten.

Neuerdings hat Vogel[2]) einen Viskosimeter konstruiert, mit dem die absolute Zähigkeit schnell und einfach gemessen werden kann, und es ist nur zu wünschen, daß dieser handliche und zweckmäßige Apparat auch in der Industrie Eingang finde. Auch ist der von Vogel aufs neue befürwortete ältere Vorschlag Deeleys zu begrüßen, die Zähigkeiten in absoluten *C-G-S*-Einheiten auszudrücken, und zwar wird vorgeschlagen, diese Zähigkeit, zu Poiseuilles Ehren, als Poise zu bezeichnen. Wasser bei 20,2° besitzt die absolute Zähigkeit (gewöhnlich mit η bezeichnet) gleich 0,01 Poise = 1 Zentipoise; Rüböl bei 19° hat die Zähigkeit von etwa 1 Poise. Diese Bezeichnungsweise bietet den großen Vorteil, daß sie uns gleich angibt, wievielmal zäher die be-

[1]) Tabellen zum Englerschen Viskosimeter.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1922, 561.

treffende Flüssigkeit ist, als das Wasser von 20,2°; das Rüböl bei 19° ist demnach etwa 100mal so zähe, wie Wasser, während sein Englergrad nur etwa 12,5° beträgt.

Um ein Öl von ganz bestimmter Viskosität zu erhalten, kommt es in der Technik oft vor, daß man zwei Öle verschiedener Viskosität zusammenmischen muß. In solchen Fällen entspricht die Viskosität des Gemisches niemals der nach der Mischungsregel berechneten, sondern erweist sich stets niedriger als diese. Wenn man die Abhängigkeit der Viskosität des Gemisches von seiner Zusammensetzung graphisch ausdrücken will, indem man auf der Abszissenachse den Gehalt, auf der Ordinatenachse die Viskosität ablegt, so erhält man nicht eine Gerade, die zwei Punkte, welche den beiden reinen Komponenten entsprechen, miteinander vereinigt, sondern eine unter dieser Geraden verlaufende hyperbolische Kurve[1]). Bingham und Harrison[2]) haben nun gezeigt, daß, falls man anstatt der inneren Reibung ihre umgekehrte Größe — die „Beweglichkeit" („fluidity") $f = \frac{1}{\eta}$ benutzt, so kann die Beweglichkeit der Gemische zweier chemisch naher Flüssigkeiten annähernd genug nach der Mischungsregel berechnet werden; d. h. wenn m und n — die Mengen der Komponenten, η_1 und η_2 — ihre innere Reibung $\left(\text{und also } \frac{1}{\eta_1} \text{ und } \frac{1}{\eta_2} - \text{Beweglichkeit}\right)$ bedeuten, so ist die Beweglichkeit des Gemisches gleich

$$\left(m\frac{1}{\eta_1} + n\frac{1}{\eta_2}\right) : (m+n) = \frac{m\eta_2 + n\eta_1}{(m+n)\,\eta_1\eta_2};$$

die innere Reibung des Gemisches $= \frac{(m+n)\,\eta_1\eta_2}{m\eta_2 + n\eta_1}$. Pyhälä[3]) hat gefunden, daß man diese Formel auch dann benutzen kann, wenn die Viskosität des Erdöls nicht als spezifische oder absolute Zähigkeit, sondern in Englergraden ausgedrückt wird; dazu sei es nur nötig, noch einen Koeffizient K einzuführen, und zwar, wenn e_1 Viskosität in Englergraden des ersten Öles, e_2 des zweiten bedeutet, so beträgt die Viskosität des Gemisches aus m Teilen des ersten und n Teilen des zweiten: $\frac{(m+n)\,e_1e_2}{me_2 + ne_1} \cdot K$; K stellt hier das Verhältnis des spezifischen Gewichts des Gemisches zu dem spezifischen Gewicht des Öles mit geringerer Viskosität vor.

Pyhäläs Formel läßt sich zur Berechnung der Viskosität von Gemischen solcher Öle benutzen, deren Viskositäten nicht weit vonein-

---

[1]) Siehe Sherman, Grey und Hammerschlag: Journ. of the Americ. chem. soc. 1908, 992. Einen sehr interessanten Fall umgekehrten Verhältnisses fanden Bingham und seine Mitarbeiter (Zeitschr. f. physikal. Chem. 83, 651) an den Gemischen von Hexan mit Dekan; die Viskositäten der Gemische erweisen sich hier größer, als die nach der Mischungsregel berechneten.

[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 66, 1.

[3]) Petroleum 7, 267. Vgl. auch die komplizierteren Rechnungsformeln von Schultz (Chem. Rev. 1909, 297) und die theoretisch interessante, obschon für den praktischen Gebrauch wenig geeignete Formel von Sachanow und Rjachowsky (Zeitschr. f. physikal. Chem. 86, 529).

ander stehen. Im entgegengesetzten Fall kann, wie Molin[1]) gezeigt hat, der Unterschied zwischen der nach Pyhälä berechneten und wahren Viskosität sehr bedeutend sein.

1	2	3	1	2	3	1	2	3
E°	$\%B$	Differenz pro 0,01° E	E°	$\%B$	Differenz pro 0,01° E	E°	$\%B$	Differenz pro 0,01° E
1,50	0,0		4,0	54,0	0,070	20	85,0	0,0080
1,55	7,0	1,40	4,1	54,7	0,070	22	86,5	0,0075
1,60	12,0	1,00	4,2	55,4	0,070	24	87,8	0,0065
1,65	16,0	0,80	4,3	56,1	0,070	26	89,0	0,0060
1,70	19,2	0,64	4,4	56,8	0,070	28	90,1	0,0055
1,75	21,8	0,52	4,5	57,4	0,060	30	91,1	0,0050
1,80	24,0	0,44	4,6	57,9	0,050	32	92,1	0,0050
1,85	26,0	0,40	4,7	58,4	0,050	34	93,0	0,0045
1,90	27,9	0,38	4,8	58,9	0,050	36	93,8	0,0040
1,95	29,6	0,34	4,9	59,4	0,050	38	94,6	0,0040
2,00	30,9	0,26	5,0	59,8	0,040	40	95,3	0,0035
2,10	32,8	0,19	5,5	61,8	0,040	42	95,9	0,0030
2,20	34,6	0,18	6,0	63,7	0,038	44	96,5	0,0030
2,30	36,3	0,17	6,5	65,3	0,032	46	97,0	0,0025
2,40	37,9	0,16	7,0	66,7	0,028	48	97,5	0,0025
2,50	39,4	0,15	7,5	68,0	0,026	50	98,0	0,0025
2,60	40,8	0,14	8,0	69,3	0,026	52	98,4	0,0020
2,70	42,1	0,13	8,5	70,5	0,024	54	98,8	0,0020
2,80	43,3	0,12	9,0	71,7	0,024	56	99,2	0,0020
2,90	44,4	0,11	9,5	72,7	0,020	58	99,6	0,0020
3,00	45,5	0,11	10,0	73,6	0,018	60	100,0	0,0020
3,10	46,6	0,11	11,0	75,2	0,016			
3,20	47,6	0,10	12,0	76,7	0,015			
3,30	48,6	0,10	13,0	78,1	0,014			
3,40	49,5	0,09	14,0	79,3	0,012			
3,50	50,4	0,09	15,0	80,4	0,011			
3,60	51,2	0,08	16,0	81,5	0,011			
3,70	51,9	0,07	17,0	82,5	0,010			
3,80	52,6	0,07	18,0	83,4	0,009			
3,90	53,3	0,07	19,0	84,2	0,008			

Zahlen, die sich der Wirklichkeit viel mehr nähern, gibt uns die von Molin (l. c.) vorgeschlagene, recht bequeme Rechnungsmethode. Die obenstehende Tabelle gibt uns die wahren (d. h. die durch unmittelbare Bestimmung gefundenen) Viskositäten in Englergraden für Gemische zweier Mineralöle: A (mit Viskosität $E_{20}{}^\circ = 1{,}50$) und B (mit $E_{20}{}^\circ = 60{,}0$), mit Gehalt von 0 bis 100% (in Volumina) beider Komponenten[2]). Jedes Öl mit irgendeiner anderen Viskosität (d. h. mit E° zwischen 1,50 und 60,0) kann man so betrachten, als ob es aus diesen beiden zusammengemischt sei; die Zusammensetzung eines solchen, dem gegebenen Öl „äquivalenten" Gemisches befindet sich in der Kolonne 2, wobei zum Extrapolieren die Kolonne 3 dient. Z. B. ein Öl mit $E^\circ = 26$ können wir als ein Gemisch betrachten, welches aus

[1]) Chemiker-Zeit. 1914, 857.

[2]) Molin selbst benutzte für die Zusammenstellung seiner Tabelle Ausgangsöle mit Viskositäten 67,4 und 2,5. Da man es aber in der Praxis auch mit Ölen von Viskosität unter 2,5 zu tun hat, so habe ich, nach Molins Vorbild, eine Tabelle mit anderen Grenzviskositäten zusammengestellt.

89,0% Öl B und 11,0% A zusammengesetzt ist; ebenso ein anderes Öl mit $E^0 = 4{,}5$ können wir durch das Gemisch aus 57,4% B und 42,6% A ersetzen. Wenn wir nun ein Gemisch aus 1 Teil Öl $E^0 = 26{,}0$ und 3 Teilen $E^0 = 4{,}5$ vorbereiten, so können wir es durch ein Gemisch ersetzen, welches $\frac{89 + 3 \cdot 57{,}4}{4} = 65{,}3\,\%$ Komponente B enthält; einem solchen Gemisch entspricht in unserer Tabelle $E^0 = 6{,}5$; dies ist die gesuchte Viskosität. Auf dieselbe Weise kann man auch die umgekehrte Frage lösen: wieviel Prozent jeder Komponente (von bestimmten Viskositäten) muß man nehmen, um ein Gemisch von gesuchter Viskosität zu erhalten. Schließlich will ich noch darauf hinweisen, daß anstatt der beschriebenen Rechnungsmethode man auch die vom selben Autor vorgeschlagene graphische Methode benutzen kann.

Interessant sind die Beobachtungen Schermanns, Greys und Hammerschlags (l. c.), daß die Abweichungen der wahren Viskositätsgrößen von den nach der einfachen Mischungsregel berechneten bei den Gemischen von Pflanzen- oder Tierölen mit mineralischen bedeutend geringer sind als bei den Gemischen von Mineralölen unter sich. Diese auf den ersten Blick merkwürdige Erscheinung läßt sich dadurch erklären, daß der Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der tierischen und Pflanzenöle einerseits und der Mineralöle andrerseits viel größer ist als der der Mineralöle unter sich; die Beweglichkeit des Gemisches von Pflanzen- oder Tieröl mit Mineralöl wird deshalb nicht durch eine Gerade, sondern durch eine Kurve ausgedrückt, die unter dieser Geraden liegt; dementsprechend muß aber die reziproke Kurve der Viskosität sich der Geraden nähern, d. h. flacher werden.

Schließlich noch ein paar Worte über den Einfluß des im Öl zufällig suspendierten Wassers auf seine Viskosität (der Einfluß des gelösten Wassers ist wegen seiner geringen Löslichkeit im Öl nicht der Rede wert). Die Gegenwart kleiner Mengen Wasser (0,5 bis 1%) im Öl übt einen sehr geringen Einfluß auf seine Viskosität aus, und zwar nimmt die Viskosität dabei ab; so z. B. zeigte Masut, welches im wasserfreien Zustande $E_{30}{}^0 = 14{,}47$ und $E_{50}{}^0 = 5{,}46$ ergab, nachdem 1% Wasser hinzugefügt war, $E_{30}{}^0 = 14{,}35$ und $E_{50}{}^0 = 5{,}42$; durch Wasser getrübtes Maschinenöl zeigte $E_{50}{}^0 = 6{,}08$ bis $6{,}10$; nach Filtrieren, d. h. nach Entfernen vom suspendierten Wasser stieg die Viskosität auf 6,32 bis 6,33; da nun das spezifische Gewicht des trüben Öles $d_{15} = 0{,}90475$ war, nach dem Filtrieren aber 0,90466, so entsprach der Wassergehalt nur 0,1%. Etwas größerer Wassergehalt wirkt auf entgegengesetzte Weise, obgleich auch sehr unbedeutend; das erwähnte Masut mit 2% Wasser ergab $E_{30}{}^0 = 14{,}74$, Maschinenöl mit 0,8% Wasser $E_{50}{}^0 = 6{,}49$, mit 1% Wasser $E_{50}{}^0 = 7{,}06$. Die Viskositätszunahme bei mehr oder weniger bedeutendem Wassergehalt erklärt sich u. a. damit, daß sich die allerkleinsten Wassertröpfchen an der Auslaßöffnung und an den Auslaßkanalwänden des Viskosimeters absetzen und das Ausfließen des Öles verlangsamen.

Eine große Bedeutung in der Technik bei der Anwendung der

Erdölprodukte, besonders der Schmieröle, hat nicht nur die innere Reibung bei gewöhnlicher Temperatur, sondern auch die Veränderung der inneren Reibung beim Steigen und Fallen der Temperatur. Alle Erdölprodukte, wie überhaupt die meisten Flüssigkeiten, werden beim Erhitzen dünner, beim Abkühlen zäher. Wenn wir die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur graphisch darstellen, indem wir auf der Abszissenachse Temperaturen, auf der Ordinatenachse die entsprechenden inneren Reibungen (oder Viskositäten) ablegen, so erhalten wir exponentielle oder hyperbolische Kurven[1]), deren beide Zweige sich asymptotisch den Koordinatenachsen nähern. Mit anderen Worten: beim Übergang von niedrigen Temperaturen zu den höheren fällt die innere Reibung im Anfang sehr rasch ab, dann etwas langsamer, bei hohen Temperaturen ganz langsam[2]).

Je dünner das Öl, desto niedriger liegt jenes Temperaturintervall, innerhalb welchen die Richtungsänderung der Kurve der inneren Reibung vor sich geht, d. h. das schnelle Fallen der letzteren durch langsames ersetzt wird; so liegt z. B. für Spindelöl ($E_{20}{}^{0}$ = etwa 13) dieses Intervall bei 50 bis 60°, für Maschinenöl ($E_{20}{}^{0}$ = etwa 45) bei 60 bis 70°, für Zylinderöl ($E_{20}{}^{0}$ = etwa 120) bei 85 bis 95°. Es ist somit nicht ganz richtig, wenn man behauptet, daß die Temperaturkurve um so steiler ist, je schwerer das Öl; dies kann bezüglich des Aussehens jeder Kurve nur in den Grenzen eines bestimmten mehr oder weniger engen Temperaturgebietes behauptet werden (z. B. nahe der gewöhnlichen Temperatur).

Wenn aber das allgemeine Aussehen der Temperaturkurven der inneren Reibung aller Erdölprodukte dasselbe ist, so können doch die

---

[1]) Nach Pyhäläs Angaben (Petrol. 7, 207) tragen die Viskositätstemperaturkurven bei paraffinfreien und verschiedenen anderen Ölen einen exponentialen Charakter, bei paraffinhaltigen-hyperbolischen, und zwar desto schärfer ausgeprägt, je ärmer das Paraffinöl an harzartigen Stoffen ist. Die Versuche von Speransky und Karawajew (Nepht. D. 1912, Nr. 2) haben gezeigt, daß in einer Reihe verschiedener Öldestillate die Viskositätskurven um so steiler sind, je flüssiger das Öl. Endlich weisen wir auf die Beobachtung Andrejews hin (Petrol. 4, 208), der an einem Paraffinerdöl von Hannover eine ganz merkwürdige Viskositätskurve fand; diese war parabolisch und zwar konkav gegen den Ordinatenanfang; die Viskositäten dieses Öles waren: $E_{20}{}^{0}$ = etwa 11, $E_{35}{}^{0} = 8{,}5$, $E_{50}{}^{0} = 2{,}7$; somit war hier die Viskositätsabnahme beim Erhitzen von 20° auf 35° viel geringer, als zwischen 35 bis 50°; dies wird wohl durch das Schmelzen von Paraffin im letzteren Temperaturgebiet zu erklären sein, da das geschmolzene Paraffin sehr dünnflüssig ist.

[2]) Deshalb wird oft die Meinung ausgesprochen, daß die Viskosität für Zylinderöle, die bei sehr hohen Temperaturen arbeiten, unwesentlich sei, da sie ja für alle Öle nahe an 1 liege. Diese Meinung ist aber ganz irrig: denn gerade bei geringen Viskositäten entspricht schon einem unbedeutenden Unterschied in Englergraden ein viel größerer, praktisch sehr merklicher Unterschied der wahren inneren Reibung; und diese allein ist es (nicht die konventionelle Englerviskosität), welche die Arbeit der Reibung beim Schmieren bestimmt. In Anbetracht der geringen Genauigkeit des gewöhnlichen Englerschen Viskosimeters bei Viskositäten unterhalb 2, hat Ubbelohde eine neue Form desselben konstruiert, mit einem längeren und schmäleren Ausflußkanal; da das Ausfließen der Flüssigkeit hier viel langsamer vor sich geht, läßt sich auch bei dünnflüssigen Ölen die Viskosität ziemlich genau bestimmen.

Unterschiede in ihrem näheren Charakter so groß sein, daß man sie in manchen Fällen in Erwägung ziehen muß, speziell bei den Schmierölen; denn bei diesen, wie wir weiter sehen werden, ist es wünschenswert, Öle mit möglichst flachen Kurven der inneren Reibung zu benutzen. In dieser Beziehung haben die Pflanzen- und Tieröle den Vorzug vor den Mineralölen, die amerikanischen (aus dem pennsylvanischen Erdöl) vor den bakinischen, die gereinigten vor den ungereinigten und schließlich homogene, d. h. aus möglichst enge gewählten Fraktionen zusammengesetzte, vor solchen, welche aus verschiedenartigen Fraktionen bestehen. Wie weit die Gleichartigkeit eines Öles und sein Reinigungsgrad die Temperaturkurve der inneren Reibung beeinflußt, sieht man z. B. aus folgenden Zahlen:

	Innere Reibung		
t°	a) Gewöhnl. Maschinenöl	b) Dasselbe Öl mit rauch. SO_4H_2 nahezu bis zur Farblosigkeit gereinigt	c) Gemisch von Spindelöl mit Zylinderöl
20	168,00	115,60	184,00
30	77,20	56,30	88,00
40	42,00	31,20	45,00
50	23,40	18,60	23,10
60	14,50	11,70	14,00
70	9,65	8,32	8,24
80	6,74	5,90	6,08

Man sieht, daß das Gemisch von Spindel- und Zylinderöl, welches bei 20° zäher ist als das entsprechende Maschinenöl, bei 60° im Gegenteil, dünnflüssiger wird; die Reinigung jedoch macht die Viskositätskurve des Öles flacher. Das Verhältnis der inneren Reibung bei 20° zur inneren Reibung bei 80° ist gleich: für das Öl a) — 24,9, für b) — 19,6, für c) — 30,2[1]).

Außer der Temperatur übt auch der Druck einen Einfluß auf die innere Reibung der Flüssigkeiten aus, und zwar steigt diese mit Druckzunahme. Diese Frage ist für Schmieröle von Hyde[2]) ausführlich untersucht worden und einige seiner Zahlen, die sich auf zwei amerikanische Schmieröle und auf das Rüböl beziehen, mögen hier mitgeteilt werden:

Druck (kg/cm²)	Maschinenöl		Zylinderöl		Rüböl	
	η	$\varkappa$	η	$\varkappa$	η	$\varkappa$
0	0,47	1	3,24	1,00	0,375	1
157,5	0,62	1,315	4,53	1,40	0,422	1,125
315,0	0,92	1,96	6,48	2,00	0,539	1,44
472,5	1,32	2,81	9,71	3,00	0,703	1,875
630,0	1,86	3,96	14,45	4,46	0,880	2,345
945,0	3,65	7,77	28,80	8,89	1,31	3,495
1102,0	5,32	11,32	41,65	12,86	1,578	4,21

η bedeutet hier die absolute Zähigkeit, $\varkappa$ das Verhältnis der Zähigkeit bei angegebenem Druck zu der beim Atmosphärendruck. Wie

[1]) Sehr günstige, d. h. flache Temperaturzähigkeitskurven weisen sog. Voltoöle auf, welche in dieser Beziehung zum Teil sogar Pflanzenöle übertreffen (vgl. Vogel: Zeitschr. f. angew. Chem. 1922, 561).

[2]) Proc. of the roy. soc. of London (A. u. B.) 97, 240, 1920.

man sieht, nimmt die Zähigkeit bei hohen Drucken schnell zu; bei den vegetabilischen (wie hier beim Rüböl) und animalischen Ölen ist diese Zunahme bedeutend geringer. Interessant ist auch die Beobachtung Johnstons[1]), wonach ein schweres Schmieröl unter einem Druck von 4000 Atm. die Konsistenz von Salbe annahm.

Eine sehr interessante, bisher aber noch nicht genügend aufgeklärte Frage ist die über die Abhängigkeit der inneren Reibung der Öle von ihrer chemischen Zusammensetzung. Daß sie in homologen Reihen im allgemeinen mit Molekulargewicht zunimmt, kann als Regel gelten. Auch scheint aus den vorhandenen Literaturangaben die Regel zu ziehen sein, daß bei gleicher Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül im allgemeinen den Naphthenen die größte Zähigkeit zukommt, und dann, in abnehmender Reihe, aromatische, Grenzkohlenwasserstoffe und schließlich Olefine und Diolefine folgen. Zur Illustration mögen einige Zahlen mitgeteilt werden[2]):

	$\eta_{20}{}^{0}$
n C_6H_{14}	0,00320
n C_7H_{16}	0,004105
n C_8H_{18}	0,00538
C_6H_6	0,00649
Äthylbenzol	0,006665
Äthylhexamethylen	0,00895
	$\eta_{0}{}^{0}$
α-Pentan	0,002869 (bei 0,74°)
β-Isoamylen	0,002616
Isopren	0,002679

Neben der Zugehörigkeit zu einer bestimmten homologen Reihe spielt aber hier auch die nähere Struktur eine große Rolle mit. So ist die Zähigkeit der normalen Grenzkohlenwasserstoffe größer als die der Isoderivate; so beträgt die Zähigkeit von o-Xylol bei 20° 0,00807, die von Metaxylol nur 0,00645 u. dgl. mehr.

Besonderes Interesse gewinnt die Frage über den Zusammenhang zwischen Zähigkeit und chemischer Zusammensetzung bei den Schmierölen, da ja dieser physikalischen Eigenschaft eine ausschlaggebende Bedeutung für den Schmierwert der Öle zukommt. Wenn wir uns fragen, zu welcher Klasse der Kohlenwasserstoffe die Hauptträger der Zähigkeit von Schmierölen gehören[3]), so müssen vor allem die Paraffine davon ausgeschlossen werden. Dieses ist vor allem von Mabery und Mathews[4]) für pennsylvanische Öle nachgewiesen worden. Als sie nämlich gleich hoch siedende gesättigte und ungesättigte Fraktionen auf ihre Zähigkeit hin miteinander verglichen, erhielten sie folgende Werte:

---

[1]) Journ. des Frankl.-Inst. 1917, 20.

[2]) Vgl. Engler-Hoefer 1, 53 und Tabellen von Landolt-Boernstein. Allerdings sind auch Fälle bekannt, wo die Doppelbindung die Zähigkeit erhöht, so z. B. hat $C_6H_5CH_2CH_3$ $\eta_{25°} = 0{,}006076$; $C_6H_5CH = CH_2$: 0,011090 (Dunstan und Hilditch: Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 929).

[3]) Hier ist nur von den Kohlenwasserstoffen die Rede, insofern als sie den bei weitem vorherrschenden Bestandteil der raffinierten Schmieröle vorstellen; die größte Zähigkeit überhaupt besitzen aber die Harzstoffe.

[4]) Journ. of the Americ. chem. soc. 1908, 992.

Zusammensetzung der Fraktion	Siedepunkt bei 50 mm Hg	Spezifisches Gewicht	Zähigkeit bei 60° (bezogen auf Wasser)
C_nH_{2n}	274 bis 276°	0,835	15,63
C_nH_{2n+2}	273 bis 276°	0,775	8,51
C_nH_{2n}	294 bis 296°	0,841	21,23
C_nH_{2n+2}	294 bis 296°	0,781	10,88

Vielleicht noch klarer tritt der zähigkeitserniedrigende Einfluß der Paraffinkohlenwasserstoffe in einem anderen Versuch derselben Forscher zutage: als nämlich ein pennsylvanisches Destillat, durch Filtration bei — 10°, von dem in ihm enthaltenen Paraffin befreit wurde, stieg seine spezifische Zähigkeit (bei 20°) von 87,42 auf 88,16; nach Zusatz von 2,35% Paraffin (vom gleichen Siedepunkt) zum entparaffiniertem Öl war aber die Zähigkeit auf 82,30 gefallen![1]) Diese Erscheinung hat ihren Grund in der sehr kleinen Viskosität des geschmolzenen Paraffins; so z. B. habe ich für ein Paraffin aus Tschelekener Erdöl, Schmelzpunkt 56,5°, folgende Zahlen gefunden:

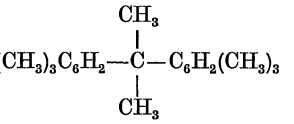
t°	58	60	80	100
E°	1,8	1,64	1,42	1,29

Von den drei übrigen Hauptklassen der Kohlenwasserstoffe kann den eigentlich ungesättigten, d. h. den mit Doppelbindungen, kaum irgendwelche größere Bedeutung als Zähigkeitsträger beigemessen werden. Schon aus dem Grunde nicht, weil ihr Gehalt in gut raffinierten Schmierölen, wie es die Jodzahlen zeigen, ziemlich gering ist. Es bleiben nun noch Naphthene und aromatische Kohlenwasserstoffe (Polynaphthene und polyzyklische aromatische mit einbegriffen). Welche von diesen als Hauptträger der Zähigkeit zu betrachten sind, läßt sich m. E. zur Zeit nicht mit Sicherheit sagen; am wahrscheinlichsten ist mir, daß sowohl diese, wie jene hier stark mitbeteiligt sind. Die Ansicht Herrs[2]), wonach die Zähigkeit von Schmierölen nur von ungesättigten zyklischen (also aromatischen und polyaromatischen) Kohlenwasserstoffen stamme, — und Herr stützt sie damit, daß er aus einem Öl mit $E_{50} = 6{,}2$, nach wiederholter Behandlung mit Formalin, rauchender Schwefelsäure und Destillation über Natrium, ein Produkt von E_{50} gleich nur 1,66 erhielt, diese Ansicht wurde schon von Marcusson[3]) mit ganz richtiger Bemerkung angefochten, daß eine so energische Behandlung nicht nur die Ausscheidung von ungesättigten zyklischen, sondern auch eine Zerstörung der hochmolekularen Naphthene und Polynaphthene zur Folge haben mußte: betrug ja die Ausbeute des von Herr auf diese Weise erhaltenen Produktes nur 8%. Aber auch der Schluß, welchen Marcusson aus seinen eigenen Versuchen zieht, daß die ungesättigten zyklischen an der Zähigkeit von Schmierölen gar nicht beteiligt sind und daß hier eigentlich nur Naphthene und Polynaphthene in Betracht kommen, scheint mir kaum genügend begründet zu sein. Marcusson stützt sich dabei auf seinen Befund, daß die Zähigkeit von Schmierölen nach Behandlung mit Formalin

[1]) Ähnliches ist auch an anderen Ölen von Dean und Croke (Journ. of the ind. eng. chem. 1922, 410) gefunden worden.
[2]) Petroleum 4, 1339. [3]) Chemiker-Zeit. 1911, 229.

und Schwefelsäure ziemlich bedeutend zunimmt; es ist aber durchaus nicht ausgeschlossen, daß bei dieser Behandlung ungesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe nicht nur in Form von Formoliten ausgeschieden werden, sondern zum Teil auch als lösliche Formolite im Öl verbleiben und seine Zähigkeit erhöhen. Nimmt ja die letztere, wie Marcusson selbst gefunden hat, nach Behandlung der Öle mit Salpetersäure, wobei also keine neue kompliziertere Verbindungen im Öl verbleiben können, nicht zu, sondern ab.

Daß Naphthene eine höhere Zähigkeit als die entsprechenden aromatischen besitzen können, haben wir oben, an den niederen Repräsentanten beider Klassen gesehen. Welche Bedeutung aber gerade im Gebiete der sehr hohen Zähigkeiten der näheren Molekularstruktur zukommt, beweist besonders überzeugend die bereits vor 30 Jahren von Kraemer und Spilker[1]) synthesierte, interessante Verbindung:



Dieser Körper, der ja nur Benzol- und keine Naphthenringe enthält und gar nicht so besonders hochmolekular ist[2]), stellt ein äußerst dickflüssiges Öl vor, mit einer Zähigkeit bei 15°, bezogen auf Wasser, gleich 775! Kraemer und Spilker schreiben diese hohe Zähigkeit der Anhäufung von Methylgruppen im Molekül zu und weisen darauf hin, daß auch in anderen Fällen solche Anhäufung eine Zunahme von Zähigkeit zur Folge hat, so z. B. bei den Alkoholen, wo der normale Butylalkohol eine Zähigkeit 0,028026 (21,8°) besitzt, das Tertiäre $(CH_3)_3COH$ dagegen 0,05888 (22,4°). In diesem Zusammenhange ist die oben schon erwähnte Tatsache besonders interessant, daß selbst sehr hochmolekulare Paraffine, also Stoffe mit unverzweigten Kohlenstoffketten, nur sehr kleine Zähigkeiten besitzen.

Für die Rohöle selbst ist die Zähigkeit nur insofern von Bedeutung, als sehr zähe Öle schwerer als die dünnflüssigen sich durch Pumpen befördern lassen. Im allgemeinen geht die Zähigkeit von Rohölen ihrem spezifischen Gewicht parallel, und Rohöle mit spezifischem Gewicht unter 0,900 sind noch bei gewöhnlicher Temperatur ganz dünnflüssig; eine Ausnahme machen paraffinhaltige Öle, die schon bei viel niedrigerem spezifischen Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich viskos, bzw. salbenartig sein können.

3. Oberflächenspannung und Emulsionbildung.

Die Oberflächenspannung spielt eine sehr bedeutende Rolle sowohl in manchen Wandlungen, welchen das Erdöl in der Erde oder im Laufe der Fabrikverarbeitung ausgesetzt wird, wie auch in vielen Verwendungen der fertigen Erdölprodukte in der Praxis. Das bequemste (allerdings nicht

[1]) Berichte 1891, 2785.

[2]) Molekulargewicht = 280; das mittlere Molekulargewicht des gewöhnlichen Maschinenöls ist etwa 350.

das genaueste, aber für die meisten Zwecke immerhin genügend genaue) Verfahren zur Bestimmung dieser Konstante ist das sog. stalagmometrische, das auf der Messung der aus einer bestimmten Öffnung ausfließenden Tropfen beruht[1]). Wenn man einfach von Oberflächenspannung einer Flüssigkeit spricht, so meint man gewöhnlich die Spannung an ihrer Grenze mit Luft (sog. „freie" Oberfläche); in vielen Fällen aber kommt nicht diese, sondern die Spannung an der Grenze zweier nicht mischbaren Flüssigkeiten in Betracht. Folgende Tabelle enthält Daten über die Oberflächenspannungen verschiedener Bakinscher Erdöle und Erdölprodukte an der Grenzfläche mit Luft und mit Wasser:

	spez. Gew.	Oberflächenspannung in Dynen/cm	
		gegen Luft	gegen Wasser
Erdöl von Ssurachany	0,797	25,8	27,8
„ „ Balachany	0,875	28,9	27,1
„ „ Bibi Eybat	0,880	29,2	22,0
„ „ Binagady	0,932	31,0	19,0
„ „ Insel Swjatoj	0,918	30,7	17,3
Benzin 1. Sorte	0,714	20,4	47,9
„ II. Sorte	0,740	21,9	46,2
Kerosindestillat	0,826	26,7	35,5
Kerosinraffinat	0,824	26,1	42,4
Pyronapht	0,861	29,3	39,8
Spindelöl raffiniert	0,894	31,8	28,9
Maschinenöldestillat	0,912	36,0	31,9
Maschinenölraffinat	0,909	35,7	34,0
Zylinderöl raffiniert	0,916	35,7	27,4
Kerosinnaphthensäuren , . . .	0,961	31,8	1,88

Wir sehen somit, daß beim Übergang von den niederen Erdölfraktionen zu den höheren die Oberflächenspannung an der Luft im allgemeinen zu-, an der Grenzfläche mit Wasser abnimmt. Dieselbe Regelmäßigkeit kommt auch beim Vergleich von Erdölen verschiedenen spezifischen Gewichts zum Vorschein. Auch Rittmann und Egloff[2]), sowie Francis und Bennett[3]) haben eine Zunahme der Oberflächenspannung (an der Luftgrenze) in der Reihe der Erdölfraktionen mit zunehmenden Siedegrenzen, also mit wachsendem mittleren Molekulargewicht der Fraktion festgestellt. Der Einfluß des Molekulargewichts kreuzt sich aber hier, wie auch in manchen anderen physiko-chemischen Prozessen, noch mit anderen Faktoren, vor allem mit der Zugehörigkeit der Kohlenwasserstoffe zu dieser oder jener Klasse. Bei gleicher Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül nimmt nämlich die Oberflächenspannung an der Luft beim Übergang von den Grenzkohlenwasserstoffen zu den Naphthenen, von diesen zu den aromatischen und schließlich weiter zu den ungesättigten, zu; dagegen die Spannung an der Trennungsfläche mit Wasser — und zwar in noch stärkerem Grade — ab. Einen großen Einfluß übt auch der Gehalt an Harzstoffen und namentlich Naphthensäuren aus: die Oberflächenspannung an der Grenze mit Wasser wird durch ihre Gegenwart stark heruntergesetzt, weshalb

[1]) Ausführlicher darüber vgl. meinen Artikel im Petroleum 18, Nr. 30.
[2]) Journ. of the ind. eng. chem. 1915, 578. [3]) Ibid. 1922, 627.

Rohdestillate stets kleinere Zahlen als die entsprechenden Raffinate aufweisen (an der Luft treffen wir ein entgegengesetztes und bedeutend schwächer ausgesprochenes Verhältnis an).

Eine äußerst wichtige, von Gibbs[1]) theoretisch vorhergesehene Erscheinung tritt ein, wenn wir es nicht mit reinen chemischen Individuen, sondern mit Gemischen zweier oder mehrerer zu tun haben. In den Fällen (und dieses trifft ja fast immer zu), wo die Oberflächenspannung der Bestandteile des Gemisches eine verschiedene ist, muß, nach dem Gibbsschen Theorem, derjenige Stoff, dessen Oberflächenspannung die kleinere ist, sich an der Oberfläche anzureichern suchen, sowohl wenn es sich um freie Oberfläche, wie auch um die Trennungsfläche mit einer anderen Flüssigkeit handelt. Dasselbe bezieht sich auch auf Lösungen: nimmt die Oberflächenspannung einer Lösung mit Konzentrationserhöhung des Gelösten ab, so reichert sich das letztere an der Grenzfläche an, bis die Rückdiffusion der weiteren Anreicherung ein Ende legt. Gibbs hat dieser Erscheinung auch einen quantitativen Ausdruck gegeben:

$$u = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc};$$

u — bedeutet hier die Zunahme der Konzentration an der Grenzfläche, c — die Konzentration der Lösung, σ — ihre Oberflächenspannung, T — die absolute Temperatur, R — die bekannte Gaskonstante.

In den Erdölen und den meisten Erdöldestillaten haben wir es, wie wir bereits wissen, mit Lösungen von Harzen und dergleichen Verbindungen in Kohlenwasserstoffen zu tun; diese Verbindungen erniedrigen ganz bedeutend die Oberflächenspannung der öligen Bestandteile an der Grenze mit Wasser oder Salzlösungen. Es muß daher an der Grenzfläche Öl-Wasser stets eine mehr oder weniger starke Anreicherung der Harze und dergleichen stattfinden. Diese Erscheinung spielt nun eine ausschlaggebende Rolle bei der Bildung von sog. Erdölemulsionen.

Wenn wir ein bis zur völligen Farblosigkeit gereinigtes, d. h. von letzten Spuren Asphalt, Harz und dergleichen befreites Öl mit Wasser schütteln, so sehen wir, wie die sich beim Schütteln gebildeten Öltropfen wieder zusammenfließen und sich allmählich die ursprüngliche ununterbrochene auf dem Wasser schwimmende Ölschicht wiederherstellt. Wird zu solchem Versuch viel mehr Öl als Wasser genommen, so wird beim Schütteln nicht das Öl, sondern das Wasser in einzelne Tropfen verteilt, — dann aber, beim Stehen, fließen diese unter sich zusammen und nach einiger Zeit sehen wir die beiden ursprünglichen Schichten, Öl und Wasser, wieder eine über der anderen gelagert; nur die allerkleinsten Tröpfchen Öl und Wasser können sich dem Prozeß des Wiederzusammenfließens entziehen, wodurch beide sich trennenden Schichten trübe bleiben. Ganz anders dagegen verhalten sich beim Schütteln mit Wasser unvollständig gereinigte Öle und besonders die Rohöle. Eine vollständige Scheidung beider Phasen — Öl und Was-

[1]) Siehe z. B. Freundlich: Kapillarchemie, S. 66 u. ff.

ser — findet nach einigermaßen starkem Schütteln, nur in seltenen Fällen statt. Manchmal geht das ganze Gemisch in eine mehr oder weniger steife und beständige Emulsion über. Am häufigsten scheiden sich beim Stehen ein Teil Öl und ein Teil Wasser als vollständige Phasen aus, zwischen beiden aber bleibt eine mehr oder weniger starke Schicht beständiger Emulsion zurück. Der Charakter dieser Emulsion aber kann sehr verschieden sein. Mit einem dünnflüssigen, harzarmen Erdöl, bei nicht allzustarkem Schütteln, hat die Emulsion das Aussehen einer schaumigen Masse und besteht aus relativ großen Tröpfchen Wasser, die in eine netzartige Hülle von Erdöl eingeschlossen sind. Bei starkem andauernden Schütteln von schweren dicken Erdölen mit Wasser entstehen schmandartige Emulsionen; unter Mikroskop sieht man darin unzählige winzige Wassertröpfchen in Öl schwimmen und sich gegenseitig berühren. Außer diesen beiden typischen können sich auch verschiedene Zwischenformen ausbilden. Was ist es nun, das hier dem Zusammenfließen von Wassertröpfchen im Wege steht?

Wenn zwei Tropfen der Flüssigkeit *A*, die in der zweiten Flüssigkeit *B* herumschwimmen, sich einander nähern, so bleibt zwischen ihnen, bevor sie zur unmittelbaren gegenseitigen Berührung gelangen und zusammenfließen, eine allmählich dünner werdende Schicht der Flüssigkeit *B* bestehen. Sind beide Flüssigkeiten — sowohl *A* wie *B* — frei von gelösten festen Stoffen, so läßt sich die ganz dünne Schicht *B*, die die beiden Tropfen *A* zuletzt noch auseinanderhält, durch die Kraft der Oberflächenspannung an der Grenze beider Flüssigkeiten leicht zerreißen, die Tropfen *A* kommen in unmittelbare Berührung miteinander und fließen zusammen. Ganz anders aber, wenn eine der beiden Flüssigkeiten einen festen Stoff in sich gelöst enthält, welcher ihre Oberflächenspannung gegenüber der zweiten erniedrigt. In solchem Falle muß sich, wie erwähnt, die Oberflächenschicht dieser Flüssigkeit mit dem gelösten Stoff anreichern und dadurch können unter anderem an den Grenzflächen der Tropfen *A* sehr dünne Häutchen entstehen, die genügende Festigkeit besitzen, um der auseinanderreißenden Wirkung der Oberflächenspannung widerstehen zu können: durch diese Häutchen wird nun das Zusammenfließen der Tropfen *A* verhindert. Als solche häutchenbildende Stoffe finden wir in den Erdölen und Erdölprodukten Asphalte und harzartige Verbindungen einerseits, Seifen von Naphthensäuren andererseits. Wie stark diese Stoffe die Oberflächenspannung σ der Öle gegen Wasser erniedrigen, läßt sich z. B. aus folgenden Zahlen ersehen:

		σ
Paraffinum liquidum		47,2
„	„ + 1% Naphthenseife	30,5
„	„ + 3% Erdölharze	40,1

Wir haben somit nach der Gibbsschen Theorie eine Anreicherung sowohl von Asphalt- und Harzstoffen, wie von Naphthenseifen an der Grenzfläche der Erdöle und Erdölprodukte im Wasser zu erwarten. Eine solche läßt sich denn wirklich durch direkten Versuch nachweisen, z. B. beim Schütteln einer verdünnten Lösung von Erdölharz-

stoffen in Benzin mit Wasser. Nach Aufhören des Schüttelns bleibt zwischen Benzinlösung und Wasser eine reichliche Schicht Emulsion von wabenartiger Struktur zurück, die meist eckigen, relativ großen Waben sind mit Wasser gefüllt, ihre Wandungen bestehen aus dünnen Ölhäutchen. Diese Häutchen besitzen nun eine nicht ganz unbeträchtliche Festigkeit, wie es aus der Tatsache zu schließen ist, daß sie ein von oben herabgeworfenes nicht zu großes Glasstück ohne zu zerreißen auffangen und in sich aufhalten; auch sieht man an der Grenze der Emulsion im Wasser hier und da einzelne Stücke dieser Häutchen als abgerissene Fetzen hängen. Solches Verhalten der Emulsionhäutchen spricht entschieden dafür, daß sie nicht aus der ursprünglichen Benzinlösung bestehen, sondern an festen Harzstoffen sehr stark angereichert sind. Dieses läßt sich auch durch Analyse der Benzinlösung vor und nach dem Schütteln mit Wasser beweisen: so z. B. war in einem Versuch der Harzgehalt der Lösung nach Schütteln mit Wasser von 1,015 auf 0,998%, in einem anderen von 1,647 auf 1,628% gefallen.

Sehr interessant ist nun der Umstand, daß verschiedene Erdölprodukte beim Schütteln mit Wasser verschiedenartige Harzhäutchen bilden können. Wenn wir z. B. statt Benzin eine 1%ige Lösung von Erdölharz in Leuchtöl nehmen, so besitzen die Häutchen eine viel geringere Festigkeit und Beständigkeit als in Benzin; noch schwächere Häutchen entstehen aus einer 1%igen Harzstofflösung im Spindelöl: die ursprünglich gleich nach dem Aufhören des Schüttelns wabenartig aussehende Emulsion wird beim Stehen ziemlich schnell zerstört, indem die Häutchenwände der Waben zusammenfallen, so daß schließlich nur eine dünne Schicht Emulsion, aus kleinen im Öl schwimmenden Wassertröpfchen bestehend, zurückbleibt. Die Ursache solchen ververschiedenartigen Verhaltens scheint mir im folgenden zu liegen. Die Theorie von Gibbs besagt, daß der gelöste Stoff sich in der Grenzschicht um so mehr anreichert, je stärker er die Oberflächenspannung des Lösungsmittels erniedrigt; nun erweist sich die erniedrigende Wirkung der Erdölharze auf die Oberflächenspannung gegen Wasser beim Benzin bedeutend stärker als beim Leuchtöl, und bei diesem stärker als beim Spindelöl, wie ja folgende Tabelle zeigt:

	Oberflächenspannung gegen Wasser:						
	rein	+ 0,1% Harz	Diff.	+ 0,5% Harz	Diff.	+ 2% Harz	Diff.
Benzin	48,1	35,5	12,6	26,4	9,1	23,0	4,3
Kerosin	42,4	38,6	3,8	37,2	1,4	—	—
Spindelöl	28,9	26,9	2,0	26,0	0,9	—	—

Angesichts dieser Zahlen haben wir zu erwarten, daß die festen Harzstoffe sich in der Grenzschicht zwischen Benzinlösung und Wasser in viel stärkerem Maße anhäufen als zwischen Kerosin bzw. Spindelöl und Wasser, und daß daher die Häutchen im ersten Falle die größte, im letzten die kleinste Festigkeit besitzen werden. Daß die Ursache der verschiedenen Festigkeit der Häutchen wirklich in verschiedenen Oberflächenspannungsverhältnissen und nicht in irgend einer anderen physikalischen Differenz, wie etwa in verschiedener Zähigkeit der be-

treffenden Flüssigkeiten, liegt, erhellt auch aus der Tatsache, daß in Benzol, welches in seinem allgemeinen physikalischen Verhalten dem Benzin näher als dem Kerosin und Spindelöl kommt, keine festen Häutchen gebildet werden: die Oberflächenspannung des Benzols gegen Wasser wird eben durch Zusatz von Harz nur verhältnismäßig wenig verändert, nämlich: reines Benzol — 32,6; + 0,1% Harz — 28,8; + 0,5% Harz: 25,3; + 2% Harz: 23,5.

Mehr oder weniger feste emulsionbildende Häutchen können auch durch Anhäufung von Naphthenseifen an der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser gebildet werden; auch diese Häutchen können je nach Umständen verschiedenen Festigkeitsgrad besitzen und verschiedene Emulsionen: schlammige, wabige, schmandartige, milchige, zustande bringen. Daß in solchen Häutchen tätsächlich eine Anhäufung von Seifen stattfindet, hat Briggs[1]) für die Emulsion von Benzol in einer wässrigen Oleinseifelösung direkt nachweisen können. Emulsionen dieser Art können sich übrigens u. a. auch dann bilden, wenn weder im Öl, noch im Wasser fertig vorgebildete Seifen vorliegen, aber im Öl freie Naphthensäuren, im Wasser — alkalische oder besonders erdalkalische Salze enthalten sind. Durch die Wechselwirkung dieser und jener entstehen an der Grenze zwischen Öl und Wasser allerdings minimale Mengen Seifen, welche aber ausreichen, um beim Zusammenschütteln beider Flüssigkeiten Häutchen ausscheiden und dadurch emulsionsbildend wirken zu können. Daß solcher Prozeß wirklich möglich ist, habe ich durch folgenden Versuch bewiesen. Die Oberflächenspannung eines Bibi-Eybatschen Erdöls vom spez. Gew. 0,880 und mit Säuregehalt entsprechend 0,018% SO_3, hatte gegen destilliertes Wasser die Oberflächenspannung 26,0, gegen das bis zum spez. Gew. 1,082 eingedämpfte Meerwasser dagegen nur 5,5; bei starkem Schütteln beider Flüssigkeiten miteinander entstand eine dicke, beständige Emulsion, die in ihrem Charakter der weiter zu besprechenden Bibi-Eybater Naphtaemulsion sehr ähnlich aussah und sich, wie jene, durch Erwärmen nicht, wohl aber durch Zusatz von etwas Naphthensäuren zerstören ließ.

Bevor ich zur Besprechung der eigentlichen Erdölemulsionen übergehe, muß ich noch eines von Bankroft[2]) aufgestellten, für jegliche Emulsionbildung äußerst wichtigen Prinzips gedenken. Wasser und Öl (bzw. eine andere mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit) können zwei verschiedene Arten von Emulsion bilden: entweder ist das Öl im Wasser in Form von suspendierten Tröpfchen verteilt, oder auch umgekehrt. Im ersteren Falle nennt man das Öl die disperse oder auch die innere Phase, das Wasser — das Dispersionsmedium oder die äußere Phase; im zweiten — natürlich umgekehrt. Auch auf unserem Gebiete treffen wir beiderlei Emulsionen an, obschon die zweite Art — mit Wasser als disperser Phase — die bei weitem häufigste ist. Es läßt sich übrigens leicht entscheiden, zu welcher Art eine gegebene Emulsion gehört: man bringt etwas davon in Wasser bzw. in

[1]) Journ. of physical. chem. 1915, 210. [2]) Ibid. 275.

Benzin hinein; ist Erdöl die äußere Phase, so zergeht die Emulsion im Benzin, nicht aber im Wasser, und vice versa. Nun besagt das Prinzip von Bankroft, daß sog. hydrophile Kolloide[1]) die Bildung von Emulsionen mit Wasser als äußerer Phase begünstigen, während die hydrophoben das Wasser zur inneren Phase machen. Schüttelt man somit ein-Öl z. B. mit einer wässrigen Seifenlösung, so bekommt man eine Emulsion erster Art; schüttelt man dagegen Wasser mit einem Öl, welches z. B. Harz in sich gelöst enthält, so entsteht eine Emulsion zweiter Art. Es hat sich nun weiter gezeigt, daß hydrophile und hydrophobe Kolloide, wenn sie gleichzeitig zugegen sind, auf die Emulsionbildung antagonistisch wirken, bzw. dieselbe ganz aufheben können: beim Schütteln von Benzol mit Wasser in Gegenwart von hydrophiler Natronölseife entsteht eine Emulsion von Benzol im Wasser, in Gegenwart von hydrophober Kalkseife — eine Emulsion von Wasser in Benzol; sind aber beide Seifen in gewissem Verhältnis zueinander zugegen, so kommt es überhaupt zu keiner Emulsionbildung[2]). Wir werden später sehen, daß diese Erscheinung auch von großer praktischer Bedeutung ist.

Es muß schließlich noch ein Faktor erwähnt werden, welcher bei der Emulsionbildung bzw. Emulsionerhaltung mitspielt — die elektrische Ladung der suspendierten Tropfen. Das Vorhandensein solcher Ladungen ist nichts als ein spezieller Fall des allgemeinen Gesetzes, wonach bei der Berührung zweier verschiedener Stoffe (sowohl fester, wie flüssiger) an ihnen stets entgegengesetzte elektrische Ladungen auftreten. Was den Sinn dieser Ladungen betrifft, so hat Coehn festgestellt, daß stets derjenige Stoff sich bei Berührung mit einem anderen positiv ladet, dessen Dielektrizitätskonstante die größere ist. Da das Wasser eine viel größere Dielektrizitätskonstante als alle für die Emulsionbildung in Betracht kommende Flüssigkeiten besitzt, so muß es sich bei der Emulsionbildung positiv, die zweite Flüssigkeit negativ laden. Dies ist denn auch von Ellis[3]) für Emulsionen von Mineralöl im Wasser bestätigt worden. Eine interessante, der Regel von Coehn widersprechende Feststellung hat aber Sherrik[4]) an einer Texasschen Erdölemulsion gemacht: das Wasser, welches hier die disperse Phase bildet, läßt sich durch Zusatz von Kationen ausscheiden, ist somit selbst negativ geladen. Woher diese Anomalie stammt, läßt sich vorläufig nicht sagen; möglicherweise sind es die die Wassertröpfchen umhüllenden Harzhäutchen, die die Träger der negativen Ladungen sind. Was die Bedeutung der elektrischen Ladungen für die Erhaltung der Emulsionen betrifft, so ist es klar, daß die gleichsinnigen Ladungen der suspendierten Tröpfchen einander abstoßen und

---

[1]) Als hydrophile Kolloide werden bekanntlich solche Stoffe bezeichnet, die mit Wasser entweder freiwillig kolloidale Lösungen bilden oder darin aufquellen (Natronseife, Leim, Stärke usw.); als hydrophobe, Stoffe, die in sich Wasser nicht aufnehmen und ohne besondere Kunstgriffe auch keine kolloide Lösungen mit Wasser bilden. [2]) Clowes: Journ. of phys. chem. 1920, 407.

[3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. LXXX, 597.

[4]) Journ. of the ind. eng. chem. 1920, 133.

daher das Zusammenfließen der Tröpfchen erschweren, bzw. ganz verhindern müssen, somit die Emulsion beständiger machen.

Indem wir nun zu den in der Natur vorkommenden Erdölemulsionen zurückkehren, finden wir hier alle soeben beschriebenen Fälle vertreten. Am häufigsten ist in den Erdölemulsionen Wasser in Form von unzähligen mikroskopischen Kügelchen enthalten, deren Zusammenfließen durch die besprochenen harzreicheren Ölhäutchen verhindert wird; da aber solche Häutchen bei den meisten Rohölen immerhin nur geringe Festigkeit besitzen, so lassen sie sich unter Einwirkung verschiedener physikalischer Kräfte (Zentrifugalkraft, Wärme, elektrisches Feld) mehr oder weniger leicht zerreißen, — daher solche Emulsionen verhältnismäßig leicht zerstört werden können. Beständiger sind dagegen die weniger häufig vorkommenden Emulsionen vom wabigen Bau, welche von den leichten Erdölen (analog der oben beschriebenen Harzbenzinlösung!) gebildet werden. Eine derartige Emulsion aus Ssurachanyschem Erdöl, die ich der Güte des Herrn L. Berkhahn verdanke, hat ihre Struktur noch nach 5jährigem Stehen bewahrt; die Emulsion ist gegen die Erdölschicht ziemlich scharf abgegrenzt und schwimmt zwischen Öl und Wasser als voluminöse Masse, deren wabige Struktur sich mit einem Vergrößerungsglas gut erkennen läßt; ihre Festigkeit ist so groß, daß sie ein von oben herabgeworfenes Glasstück ohne zu zerreißen auffängt; beim Erwärmen fallen nur einzelne größere Waben auseinander, der größte Teil der Emulsion läßt sich aber auf diese Weise nicht, oder jedenfalls nur schwer zerstören; das spezifische Gewicht des betreffenden Erdöls beträgt nur 0,798.

Schließlich, als Beispiel einer natürlichen Erdölemulsion mit Häutchen aus Naphthenseifen kann das sog. emulsionierte Erdöl von Bibi-Eybat dienen, welches manchmal bis 90% Wasser enthält und davon selbst durch anhaltendes Erwärmen nur zum Teil befreit werden kann. Fügt man dagegen, nach dem Vorschlage L. Berkhahns[1]), zum Bibi-Eybater Emulsionnaphtha eine kleine Menge freier Naphthensäuren zu (es genügt $^1/_2$%!), so findet — binnen sehr kurzer Zeit — nahezu quantitative Scheidung von Erdöl und Wasser statt: durch Zusatz von überschüssiger freier Säure werden eben die Naphthenseifen im Erdöl aufgelöst[2]). Die Gegenwart von Naphthenseifen in diesen Häutchen kann übrigens auch durch direkte Analyse nachgewiesen werden: nach Zerstören mit Äther und Auswaschen der dabei ausgeschiedenen zusammengeballten Häutchen mit Benzin habe ich aus 500 g Emulsion 0,0078 g fester Substanz erhalten, worin Naphthensäuren mittels bekannter Charitschkoffscher Kupferreaktion, Spuren Kalk durch Veraschung konstatiert wurden[3]).

[1]) Russisches Priv. 26675. [2]) Die Bibi-Eybater Naphthaemulsion kann, wie übrigens auch andere Emulsionsarten, auch durch Zusatz von etwas Äther und dergleichen zerstört werden; die Wirkung dieser Zusätze beruht darauf, daß Äther die Oberflächenspannung zwischen Öl und Wasser stark erniedrigt; daher häuft er sich, dem Gibbschen Prinzip gemäß, in der Grenzschicht an, verdrängt von hier einen Teil der Seifen und lockert auf diese Weise die Emulsionshäutchen.

[3]) Eine dem Bibi-Eybater ähnliche naphthenseifenhaltige Emulsion im Erdöl von Tzintea ist neuerdings auch von Stauß (Petrol. 19, 327) beschrieben worden.

Nicht minder wichtige Rolle kommt der Oberflächenspannung auch bei der Bildung derjenigen Naphthaemulsionen zu, welche außer Öl und Wasser auch noch feinverteilte feste Fremdkörper — feinen Sand, Schlamm und dergleichen — in suspendiertem Zustande enthalten. Wenn wir ein Probierrohr zum Teil mit Wasser, zum Teil mit Erdöl beschicken und nun eine Messerspitze nicht allzu groben Sand hineinwerfen, so sehen wir einen Teil davon an der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser haften bleiben, obwohl derselbe Sand im Wasser allein, ohne Öl, restlos zum Boden heruntersinkt. Um diese Erscheinung zu begreifen, sehen wir uns an, welche Kräfte auf einen solchen an der Grenzfläche stecken gebliebenen Sandkorn einwirken. Nehmen wir einfachheitshalber an, der Korn habe die Form eines ganz flachen Schuppens mit einem Querschnitt = s und einer wegen ihrer Kleinheit zu vernachlässigenden Höhe. Ist σ_{SE} — die Oberflächenspannung an der Grenze von Sand und Erdöl, σ_{SW} — an der Grenze Sand-Wasser, σ_{EW} — zwischen Erdöl und Wasser, so beträgt die Gesamtoberflächenspannung um dem Sandkorn herum in dem Moment, wo er an die Grenzfläche zwischen Erdöl und Wasser zu liegen kommt und seine untere Fläche vom Wasser, die obere vom Erdöl benetzt wird, S. σ_{SE} + S. σ_{WS}. Soll nun der Sandkorn ganz in die Wasserschicht übertreten, um hier dann zum Boden zu fallen, so muß dabei erstens die Oberflächenspannung um ihn herum gleich 2 S. σ_{SW} werden, zweitens aber die Oberflächenspannung an der Grenzfläche zwischen Erdöl und Wasser um S. σ_{EW} wachsen, da ja diese Fläche um die Größe S — das vordem vom Sandkorn besetzt gewesene Stück — zunimmt. Die Gesamtänderung der Oberflächenspannung, welche der Übergang des Sandkorns aus der Grenzfläche in die Wasserschicht zur Folge haben muß, beträgt somit 2 S. σ_{SW} + S. σ_{EW} — (S. σ_{SW} + S. σ_{SE}) = P. Da nun die Oberflächenspannung, als eine Form der potentiellen Energie, stets nach einem unter gegebenen Bedingungen möglichen Minimum strebt, so muß der Sandkorn, falls P positiv und größer als das hydrostatische Gewicht des Sandkorns ist, in der Grenzfläche zwischen Erdöl und Wasser zurückgehalten werden. Wenn wir nun, nachdem in das Probierrohr mit Erdöl und Wasser etwas feinen Sand gebracht, das Ganze durchschütteln, so lagern sich die Sandteilchen den Grenzflächen der sich abreißenden Wasser- oder Öltropfen an und bilden hier Hüllen, die das Wiederzusammenfließen der einzelnen Tropfen verhindern; es entsteht eine mehr oder weniger steife, sehr beständige Emulsion[1]). Dergleichen Naphthaemulsionen kommen auch in der Natur

[1]) Näheres über solche Emulsionen findet man bei Pickering (Kolloid-Zeitschr. VII, 11), Reinders (ibid. XIII, 235) und Hofmann (Zeitschr. f. physikal. Chem. LXXXIII, 385). Sehr interessant ist es, daß ein dem Bankroftschen ähnliches Prinzip auch bei dieser Emulsionsart gilt. Schüttelt man Wasser mit Kerosin in Gegenwart von gepulverter Kohle, die sich vom Öl besser als von Wasser benetzen läßt, also gewissermaßen hydrophob ist, so entsteht eine Emulsion von Wasser im Kerosin; nimmt man, statt Kohle, die ‚hydrophile" Kieselsäure, so bildet sich eine Emulsion von Kerosin im Wasser; sind schließlich beide Stoffe in gewissem Verhältnis zueinander zugegen, so entsteht überhaupt keine Emulsion (Briggs, Journ. of the ind. eng. chem. 1921, 1008).

vor, so z. B. die von Wischetrawski beschriebene[1]) Emulsion von Kala, in der Umgebung von Baku, sowie die von Stauß (l. c.) untersuchte rumänische „Bosorunga". Unter Mikroskop sieht man sehr deutlich, daß diese Emulsion aus unzähligen kleinen, in Wasser verteilten und unregelmäßig geformten Öltröpfchen besteht, die an ihren Oberflächen von winzigen Sandteilchen besät sind. Da diese Sandhüllen ziemlich fest sind, ist die Emulsion sehr steif und besitzt einen hohen Grad Beständigkeit; sie läßt sich weder durch Erwärmen, noch durch Zusatz von Naphthensäuren zerstören; das Öl kann daraus nur, und natürlich bei weitem nicht vollständig, durch Druck herausgepreßt oder durch Zerreiben mit einer kleinen Menge gröberen Sand oder dergleichen, welcher die Hülle mechanisch zerreißt, ausgeschieden werden.

Der Oberflächenspannung kommt noch bei vielen anderen naphthalogischen Prozessen eine große Rolle zu. Darauf werde ich noch an betreffenden Stellen zurückkommen.

4. Optische Eigenschaften.

Farbe. Die Farbe der meisten Erdöle ist braun, rotbraun oder schwarzbraun bis schwarz. Seltener kommen hellgelbe, strohgelbe und hellbraune Rohöle vor, und nur als große Seltenheit trifft man auch ganz farblose an (z. B. in Ssurachany bei Baku, wo neben sog. „weißer", aber in Wirklichkeit nur sehr hellbrauner Naphtha auch vollständig wasserklare Erdöle gewonnen werden). Im allgemeinen kann man sagen, daß die leichteren Rohöle heller gefärbt sind als die schweren, was in Zusammenhang mit der oben erwähnten Filtration gebracht wird; es sind aber auch Ausnahmen aus dieser Regel bekannt geworden; so z. B. war das von Nawratil[2]) untersuchte Rohöl von Paseczna (Galizien) vom spez. Gew. 0,765 braunschwarz und undurchsichtig, dagegen das viel schwerere Öl von Ropa mit spez. Gew. 0,808 braunrot und durchsichtig, das Rohöl von Klenczany mit spez. Gew. 0,779 durchsichtig und lichtrotgelb.

Es ist oft die Meinung ausgesprochen worden, daß die Verbindungen, die die Farbe von Erdölen bedingen, als echte Farbstoffe zu betrachten sind; diese Ansicht wird auch von Engler vertreten (Erdöl I, 46), der sie dadurch zu stützen sucht, daß Pawlewski aus dem galizischen Ozokerit eine dunkelbraune Substanz mit 3,76 % Schwefel ausgeschieden hat, sowie daß die Mineralöle sich durch Wasserstoff in statu nascendi zum Teil oder ganz entfärben lassen. Ich glaube aber, daß diese Tatsachen keineswegs die Gegenwart von echten Farbstoffen in Erdölen beweisen, wenn man unter Farbstoffen, wie üblich, nicht einfach nur gefärbte Substanzen versteht, sondern solche, welche auch die Fähigkeit besitzen, animalische und vegetabilische Fasern zu färben; solche Stoffe sind in Erdölen nicht vorhanden.

Die meisten Erdöle zeigen eine mehr oder weniger starke Fluoreszenz, die auch ihren meisten Destillaten eigen ist. Ohne Fluoreszenz sind nur einerseits die niedrigen Destillate (Benzin, Ligroin), anderer-

[1]) Bakuer Trudi, 1915. [2]) Dinglers Jonrn. 246, 328.

seits das vom Öl befreite Paraffin; Kerosin, Vaselin- und Solaröl, Schmieröle und Destillationsrückstände fluoreszieren alle, sowohl in reinem Zustande, wie auch in verschiedenen organischen Flüssigkeiten gelöst. Die Farbe der Fluoreszenz ist verschieden, z. B. blau in russischen Erdölprodukten, grünlich in pennsylvanischen. Die Fluoreszenz widersteht der gewöhnlichen chemischen Behandlung der Erdölprodukte mit konzentrierter Schwefelsäure und Alkalien und wird erst durch wiederholte energische Einwirkung von rauchender Schwefelsäure zerstört. Durch Zusatz von stark lichtbrechenden Körpern (z. B. Nitronaphthalin) kann die Fluoreszenz der Erdölprodukte aufgehoben werden, tritt aber nach Ausscheidung solcher „Entscheinungsmittel" wieder auf. Die chemischen Träger der Fluoreszenz der Erdölprodukte sind noch ganz unbekannt.

Die Natur der Stoffe, die in den Rohölen und Erdölprodukten als Träger der Fluoreszenz fungieren, ist noch nicht genügend aufgeklärt. Die Untersuchungen von Brookes und Bacon (Journ. of the ind. eng. chem. 1914, 623) widerlegen die oft ausgesprochene Ansicht, daß die Fluoreszenz hier durch kleinste suspendierte Teilchen der „kolloidalen Bestandteile" bedingt sei; die genannten Autoren unterwarfen die Kerosinlösung eines stark fluoreszierenden Mineralöls einem elektrischen Felde von 30 000 Volt und konnten nach solcher Behandlung gar keine Veränderung der Fluoreszenz konstatieren; eine solche müßte aber eintreten, falls die Fluoreszenz wirklich durch suspendierte Teilchen verursacht wäre, denn diese müßten sich an einer der beiden Elektroden ansammeln. Dieselbe Mineralöllösung, nach gutem Trocknen mit Chlorkalzium und Filtrieren durch dichtes Papier, zeigte bei ultramikroskopischer Beobachtung keine Submikronen, obwohl die Fluoreszenz ebenso stark wie ursprünglich geblieben war. Andererseits konnten dieselben Autoren aus dem Säuregoudron, welches nach Behandlung eines fluoreszierenden Mineralöls mit rauchender Schwefelsäure abfiel, eine kleine Menge (etwa 1 gr pro 12 Liter Öl) einer kristallinischen Substanz ausscheiden, welche mit verschiedenen Lösungsmitteln stark fluoreszierende Lösungen gab; nach Brookes und Bacon soll diese Substanz dem Chrysen, Fluoren und ähnlichen polyzyklischen aromatischen Verbindungen verwandt sein. Dies würde auch das Verhalten der Fluoreszenz der Mineralöle gegenüber verschiedenen Reagenzien erklären, sowie die Tatsache, daß fluoreszierende Stoffe z. T. bei der Destillation neu gebildet werden; so haben Brookes und Bacon gefunden, daß Destillate, welche aus dem Oklahoma-Erdöl durch Destillation unter Atmosphärendruck gewonnen, d. h. zum Teil der Zersetzung unterworfen wurden, viel stärker fluoreszierten, als die im Vacuo von 5 mm Hg abdestillierten.

Lichtbrechung. Das Lichtbrechungsvermögen verschiedener Erdöle oder, richtiger gesagt, ihrer Destillate ist von mehreren Forschern untersucht worden. In der Reihe der Destillate eines und desselben Erdöls steigt im allgemeinen der Refraktionskoeffizient mit der Siedetemperatur; beim Vergleich der Lichtbrechung gleichartiger Produkte verschiedener Erdöle findet man, daß sie parallel ihren spezifischen

Gewichten gehen, da eben die gesättigten Kohlenwasserstoffe kleinere Refraktionskoeffiziente aufweisen als gleich hoch siedende naphthenische, und diese ihrerseits kleinere als die entsprechenden aromatischen.

Ein größeres Interesse als Lichtbrechungskoeffiziente bieten für die Naphthaforschung die damit zusammenhängenden Werte der sog. spezifischen Refraktion, d. h. die Größen $\frac{n-1}{d}$ (n — Lichtbrechungskoeffizient, d — das spezifische Gewicht). Beim Vergleich der spezifischen Refraktionen gleichsiedender Kohlenwasserstoffe verschiedener homologer Reihen erweist sich, daß die kleinsten Werte nicht den Grenzkohlenwasserstoffen zukommen (wie es bei den Lichtbrechungskoeffizienten der Fall ist), sondern den Naphthenen, da diese höhere spezifische Gewichte besitzen. Dieser Umstand kann bei der Untersuchung der näheren Natur der Kohlenwasserstoffe dieser oder jener Erdölfraktion von großem Nutzen sein. So haben Engler und Schneider (Erdöl I, 116) bei der Behandlung der zwischen 100° und 300° siedenden Fraktionen des Balachany-Erdöls mit konzentrierter und rauchender Schwefelsäure folgendes gefunden[1]):

	Spez. Gew.	n	$\frac{n-1}{d}$
Ursprüngliche Fraktion	0,8165	1,4559	0,5576
Dieselbe Fraktion nach Behandlung mit konzentrierter H_2SO_4, d. h. Ausscheidung von Olefinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen	0,8047	1,4471	0,5551
Dieselbe Fraktion nach Behandlung mit rauchender H_2SO_4, d, h. Ausscheidung eines Teils der Naphthene	0,7855	1,4405	0,5608
Dieselbe Fraktion nach wiederholter Behandlung mit rauchender H_2SO_4	0,7786	1,4377	0,5622

Optische Aktivität[2]). Die Fähigkeit, die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen, wurde bei einem Erdölderivat[3]) zum ersten Male im Jahre 1835 vom Entdecker der optischen Aktivität, Biot, beobachtet. Diese Beobachtung, weil in keinem Zusammenhange mit anderen bekannten Tatsachen stehend, konnte für jene Zeit kein weiteres Interesse bieten und sollte daher bald in Vergessenheit geraten. Es vergingen über 60 Jahre, bevor das Vermögen der Lichtdrehung in einigen Erdölderivaten von neuem nachgewiesen wurde[4]). Jetzt aber kam die Neuentdeckung zur rechten Zeit; denn die Erscheinung der optischen Aktivität der Erdöle und ihrer Produkte sollte nun nicht wieder als vereinzelte Tatsache einfach registriert werden, sondern konnte sofort eine theoretische Verwertung finden — nämlich in den Kontraversen um die gerade aktuelle Frage über den Ursprung der

[1]) Über die Bedeutung der refraktometrischen Untersuchung von Erdöl und Erdölprodukten vgl. auch Utz, Petroleum 17, 1293.

[2]) S. besonders Rakusin: Polarisation der Erdöle, und Engler-Höfer: Erdöl I.

[3]) Es ist übrigens nicht ganz sicher, ob das von Biot unter dem Namen „le naphte" untersuchte Produkt wirklich ein Erdölderivat war.

[4]) Das Verdienst, die vergessene Beobachtung Biots ans Tageslicht gebracht und die Bedeutung der optischen Aktivitat für die Frage der Erdölbildung erkannt zu haben, gehört Walden.

Erdöle. Die Bedeutung der optischen Aktivität nach dieser Richtung wird weiter zur Sprache kommen. Hier sollen vorläufig nur die wichtigsten experimentellen Ergebnisse der Forschungen von Rakusin, Engler mit seinen Schülern, Marcusson u. a. mitgeteilt werden.

Die Untersuchungen dieser Autoren zeigten, daß so gut wie alle Rohöle entweder selbst optisch aktiv sind, oder gewisse aktive Fraktionen ergeben. Man muß sich daher gegenüber einzelnen Angaben über optisch ganz inaktive Erdöle (wie z. B. Rakusins — Journ. russ. phys. chem. Ges. 1917, 1737 — über das Erdöl von Dossor) mit Vorsicht verhalten. Wenigstens haben Engler und Steinkopff (Petroleum 10, 197, Berichte 1914, 3558) nachgewiesen, daß aus allen bis dahin als inaktive beschriebenen Erdölen durch sehr sorgfältige Destillation aktive Fraktionen ausgeschieden werden können[1]).

Die meisten untersuchten Erdöle drehen die Polarisationsebene nach rechts, einige (Java, Borneo) nach links, viele sind optisch inaktiv oder, richtiger gesagt, so schwach aktiv, daß ihr Drehungsvermögen unter der Grenze des Beobachtungsbereiches liegt und nur an höheren Destillaten zum Vorschein kommt. Der direkten Beobachtung der optischen Aktivität an Rohölen selbst kommt übrigens in den meisten Fällen ein Umstand störend entgegen — ihre Undurchsichtigkeit für das polarisierte Licht, Undurchsichtigkeit, die auch dann noch bestehen bleibt, wenn man das Rohöl z. B. mit Benzol so weit verdünnt, daß das mit ihm gefüllte Polarimeterrohr das gewöhnliche, nicht polarisierte Licht schon gut durchläßt (auf dieses von Rakusin entdeckte Phänomen werden wir noch weiter zurückkommen).

Keine Schwierigkeiten bietet dagegen die Untersuchung der optischen Aktivität der Erdöldestillate. Die niederen, hellen können direkt, die höheren, dunkel gefärbten — nach entsprechender Verdünnung mit einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. Benzol, auf ihr Drehungsvermögen untersucht werden. Es ergab sich dabei die interessante Regelmäßigkeit, daß das Drehungsvermögen bei allen bisher untersuchten Fällen in den niederen Fraktionen Null oder nur sehr schwach ist, mit der Siedetemperatur der Destillate allmählich steigt, bei höheren Fraktionen ganz bedeutende Werte[2]) erreichen kann, dann aber, nach Erreichung eines Maximums, wieder fällt. Das interessanteste aber ist, daß diese Maxima, obwohl ihrer Größe nach für verschiedene Erdöle sehr verschieden, dennoch in allen untersuchten Fällen in Fraktionen von ziemlich übereinstimmenden Siedetemperaturen auftreten, wie die folgende Tabelle von Engler und Albrecht[3]) zeigt:

---

[1]) Nach Mabery (Journ. of the ind. eng. chem. 1914, 102) sollen das Erdöl von Mahone (Ohio), sowie alle seine Destillate, keine Spur der optischen Aktivität zeigen.

[2]) Merkwürdigerweise sind diese Werte bei den beiden Forschern, die sich um die Erkenntnis der optischen Aktivität der Erdöle am meisten verdient gemacht haben, Engler und Rakusin, sehr verschieden angegeben: z. B. war das von Rakusin gefundene Maximum der Drehung beim Bibi-Eybater Erdöl 3,4° (Sacchar.), bei Engler dagegen 17°!

[3]) Albrecht: Dissertation. — Engler: Petroleum 2, Nr. 20 bis 23.

Herkunft	Destillationsgrenzen	Druck mm	Drehung (Sacchar.° b. 20 cm Rohrlänge)
Wietze, leicht	230 bis 276°	15	+ 4,8°
Wietze, schwer	265 „ 267°	13	+ 10,4°
Baku (Bibi Eybat)	230,5 „ 278°	12,5—13	+ 17°
Galizien (Schodnica)	260 „ 285°	15	+ 22,8°
Java	282 „ 286°	17,5	+ 14,3°
Rumänien	250 „ 270°	12	+ 22°
Pennsylvanien	255 „ 297°	14	+ 1,0°
Argentinien	244 „ 302°	12	+ 44,8°

Auch Zaloziecki fand die maximale Drehung bei den von ihm untersuchten galizischen Erdölen in den Fraktionen, die bei 12 mm Druck zwischen 250°, bzw. 270° und 300° siedeten.

Auf diese Übereinstimmung sich stützend, stellte Engler den Satz auf, daß die Erdöle verschiedenster Provenienz ihre optische Aktivität denselben Substanzen verdanken. Welcher Natur können nun diese aktiven Substanzen sein?

Rakusin und Marcusson fanden, daß Naphthensäuren optisch aktiv sind, und zwar die Schmierölsäuren in stärkerem Grade als die Kerosinsäuren; dieser Umstand veranlaßte Rakusin zur Vermutung, daß das Substrat der optischen Aktivität der Erdöle möglicherweise die Naphthensäuren seien. Diese Vermutung wurde aber von Albrecht widerlegt, der fand, daß ein russisches Zylinderöl, welches eine Aktivität von + 11,2° (Sacch.) zeigte, auch nach längerer Behandlung mit Kalilauge und Rektifikation in vacuo um + 10,4° drehte; übrigens ist der Gehalt der gut raffinierten Schmieröle an Naphthenseifen so gering, daß das Drehungsvermögen dieser minimalen Mengen das optische Verhalten des Öles gar nicht beeinflussen kann.

Um weiter zu prüfen, ob die optische Aktivität nicht durch schwefelhaltige Verbindungen bedingt sei, suchte Albrecht diese durch Behandlung eines stark aktiven Destillats mit Kalzium auszuscheiden: die Aktivität erwies sich nach solcher Behandlung als unverändert, obwohl der Schwefelgehalt von 0,45 % auf 0,295 % gefallen war.

Da schließlich das von Albrecht untersuchte aktive Destillat des galizischen Erdöls stickstofffrei war[1]), so folgert der genannte Autor, daß die optische Aktivität des galizischen und somit auch anderer Erdöle auf die Anwesenheit eines oder mehrerer innerhalb enger Grenzen siedenden Kohlenwasserstoffe zurückgeführt werden muß. Die große Mannigfaltigkeit der chemischen Zusammensetzung der Erdöle läßt vermuten, daß diese einheitliche optisch-aktive Substanz nicht einer der Hauptreihen der Kohlenwasserstoffe angehöre[2]), sondern gewissermaßen als ständiger Begleiter der eigentlichen Erdölmasse auftrete. Am meisten Wahrscheinlichkeit scheint die Annahme Marcussons und Englers für sich zu haben, nach welcher die optische Aktivität der Erdöle durch

[1]) Übrigens waren die von Schestakow aus russischem Kerosin isolierten Stickstoffbasen optisch inaktiv.

[2]) Es sei hier immerhin bemerkt, daß Zielinsky optisch aktive Naphthene (1 · 3-Dimethylpentamethylen, 1-Methyl-3-Äthylpentamethylen usw.) synthetisch dargestellt hat.

Umwandlungsprodukte des Cholesterins (bzw. des Phytosterins) hervorgerufen werden soll. Diese Annahme steht im engsten Zusammenhange mit der bekannten Englerschen Theorie der Erdölbildung aus animalischen Fetten. Denn weder die reinen Glyzeride dieser Fette selbst, noch ihre Destillations- und Zersetzungsprodukte sind optisch aktiv, wohl aber das mit den meisten Fetten zusammen auftretende Cholesterin. Eine starke Stütze erhielt diese Annahme durch die von Engler veranlaßten Versuche Albrechts, welcher fand, daß das Cholesterin, obwohl selbst links drehend, bei langsamer Destillation ein stark rechtsdrehendes Destillat bildet; durch Beimischung dieses Destillates zu einem aus inaktiven Komponenten (Kaiseröl, Schmieröl usw.) hergestellten inaktiven „Rohpetroleum" wurde ein aktives künstliches „Rohpetroleum" bereitet, dessen optische Aktivität sich bei der Vakuumdestillation in ganz ähnlicher Weise auf die einzelnen Fraktionen verteilt, wie bei den natürlichen Erdölen, sich insbesondere auch in der Fraktion 240 bis 290° (bei 14 mm Hg) anreichert. Der Parallelismus zwischen dem optischen Verhalten der Erdöle und demjenigen des Cholesterindestillats geht aber noch weiter; beim raschen Destillieren des Cholesterins unter gewöhnlichem Druck kann ein schwach linksdrehendes Produkt erhalten werden, das bei der Rektifikation im Vakuum zuerst leichter siedende linksdrehende, dann inaktive, zuletzt hochsiedende, stark rechtsdrehende Destillate liefert; genau ebenso verhält sich aber auch das Erdöl von Java! Eine Stütze der Cholesterintheorie wollte man auch in einigen koloristischen Reaktionen (z. B. der von Tschugajew angegebenen: Rosa- bis Violettfärbung mit Trichloressigsäure) erblicken, die den Cholesterindestillaten und Erdölprodukten gemeinsam sind; nachdem aber Charitschkoff[1]) solche Reaktionen auch an den von ihm nach der Methode von Sabatier und Senderens dargestellten künstlichen Erdölen nachgewiesen hat, wird man ihnen nur wenig Bedeutung zumessen können.

Auf Veranlassung von Steinkopf hat Koss[2]) das Verhalten verschiedener Fraktionen zweier javanischer Erdöle gegenüber Digitonin untersucht, welches sowohl mit Cholesterin, wie auch mit dessen hydroxylhaltigen Zersetzungsprodukten eine Fällung gibt. Da keine der untersuchten Erdölfraktionen eine Fällung mit Digitonin zeigte, schließt Koss, daß weder Cholesterin selbst, noch seine Zersetzungsprodukte die Ursache der optischen Aktivität, wenigstens bei den untersuchten javanischen Ölen, sein könnten. Es ist aber durch die Versuche von Koss die Möglichkeit noch gar nicht ausgeschlossen, daß unter anderen Versuchsbedingungen das Cholesterin auch hydroxylfreie, mit Digitonin nicht reagierende Zersetzungsprodukte ergibt.

Der Vollständigkeit halber sollen auch die Hypothesen von Zaloziecky[3]) und Neuberg[4]) kurz erwähnt werden. Der erste erblickt das Substrat der optischen Aktivität der Erdöle in Stoffen pflanzlichen

[1]) Chem. Rev. 1907, 120.
[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1911, 697; Steinkopf: Chemiker-Zeit. 1912, 72.
[3]) Chemiker-Zeit. 1907, Nr. 93 und 94. [4]) Petroleum 3, Nr. 14 und 16.

Ursprunges, Harzen und Terpenen, der zweite in Spaltungsprodukten der Eiweißstoffe, wie Amidovalerian- und Amidokapronsäuren. Zaloziecki gegenüber bemerkt aber Marcusson[1]) mit Recht, daß auch die mit rauchender Schwefelsäure gereinigten, also harz- und terpenfreien Destillate optisch aktiv sein können. Derselbe Grund, wie auch der verschwindend kleine Stickstoffgehalt vieler Petroleumdestillate sprechen gegen die Annahme Neubergs in ihrer Allgemeinheit. Daß aber neben einer mehr oder weniger einheitlichen, allen Erdölen gemeinsamen aktiven Substanz in verschiedenen Erdölen noch verschiedene andere lichtdrehende Verbindungen vorkommen und somit an der Gesamtaktivität teilnehmen, kann nicht bestritten werden; sind ja z. B. die Naphthensäuren aktiv, wahrscheinlich auch die Erdölharze; Reinhard und Bottez[2]) erhielten aus Sulfosäuren eines rumänischen Erdöls linksdrehende aromatische Kohlenwasserstoffe usw.

Schließlich muß bemerkt werden, daß die optische Aktivität der Erdöldestillate sehr beständig ist und z. B. durch Erhitzen auf ziemlich hohe Temperaturen nicht zerstört wird. So konnte Rakusin[3]) ein Vaselinöl direkt über dem Bunsenbrenner bis zum Beginn des Siedens erhitzen, ohne daß sich die Rotationskonstante des Öles verändert hätte; Albrecht stellte an einem galizischen Destillat fest, daß die Zerstörung der optischen Aktivität bei der Druckerhitzung erst zwischen 290 und 320° erfolgt, wobei gleichzeitig auch die Viskosität und das spezifische Gewicht des Öles abnehmen.

Es erübrigt noch einer Erscheinung zu erwähnen, welche Rakusin (l. c.) im Zusammenhang mit der optischen Aktivität der Mineralöle beschreibt und die in folgendem bestehen soll. Wenn man in Benzol etwas Rohöl auflöst, so daß die Lösung im gewöhnlichen Lichte nur schwach gelb gefärbt ist, so kann diese im Polarimeterrohr zwischen parallelen Nikolen dennoch ganz undurchsichtig erscheinen. Rakusin glaubt, daß man es hier mit dem sog. Tyndallschen Phänomen zu tun hat, welches bekanntlich in der Zerstreuung des Lichtes beim Durchgange durch optisch inhomogene Lösungen besteht; in Erdölen soll solche Zerstreuung durch kohlenstoffreiche („kohlige") Substanzen zustande kommen. Den Prozentgehalt am Rohöl, bei welchem die Benzollösung in polarisiertem Lichte eben undurchsichtig wird, nennt Rakusin die „Karbonisationskonstante" des betreffenden Rohöls; diese Konstante legt er einer Klassifikation der Erdöle in optisch leere (durchsichtige), halbdurchsichtige und undurchsichtige zugrunde, und entwickelt daraufhin verschiedene Hypothesen über Perioden der Erdölbildung u. dgl. Eine Untersuchung, die auf meine Veranlassung durch Herrn Buess ausgeführt worden ist, zeigte aber, daß die von Rakusin beobachtete Erscheinung in gar keinem Zusammenhange mit der besonderen chemischen Natur der Erdöle steht, mit dem Tyndallschen Phänomen nichts zu tun hat und überhaupt keine besondere Erscheinung vorstellt, sondern nur darin ihren Grund hat, daß das

[1]) Chemiker-Zeit. 1908, 377.
[2]) Rev. pétr. 1, Nr. 1.
[3]) Petroleum 3, 436.

Licht im Polarimeter, infolge der partiellen Ablenkung und Absorption in Nikolen, stets abgeschwächt ist; jede Flüssigkeit muß daher bei Beobachtung im Polarimeter viel dunkler als im gewöhnlichen Lichte erscheinen. Daß diese Erklärung des Rakusinschen Phänomens[1]) richtig ist, haben zahlreiche Beobachtungen von Buess an verschiedensten Rohölen und Naphthaprodukten bewiesen: in diesen Versuchen wurde durch dieselbe Öllösung einerseits gewöhnliches, andererseits polarisiertes Licht gleicher Intensität geschickt — ein Unterschied in der Durchsichtigkeit der Lösung konnte in keinem einzigen Falle konstatiert werden.

5. Elektrische Eigenschaften.

Dielektrische Konstante. Dielektrische Konstanten verschiedener Erdölprodukte schwanken in engen Grenzen um 2 herum, etwas zunehmend beim Übergang von niederen Fraktionen zu höheren, wie ersichtlich aus folgender Tabelle[2]):

Petroleumäther	1,78
Kerosin	2,07 bis 2,14
Schweres Paraffinöl	0,238
Paraffin, Schmp. 44 bis 46° . . .	2,105
„ „ 54 „ 56° . . .	2,145
„ „ 74 „ 76° . . .	2,165

Die Reinigung der Erdölprodukte scheint ihre dielektrische Konstante zu verringern, so z. B. hatte ein rohes braunes Paraffin eine dielektrische Konstante = 2,07, dasselbe gut gereinigt = 1,94. Neuerdings haben Richards und Shipley[3]) dielektrische Konstanten einiger reiner Kohlenwasserstoffe bestimmt und dabei für n-Hexan $K = 1{,}876$, für Hexametylen — 2,055, für Benzol — 2,286 gefunden.

Elektrische Durchschlagsfestigkeit. Diese Eigenschaft ist eine der wichtigsten für sogenannte Transformatorenöle, die man zur Füllung elektrischer Transformatoren für Hochspannung benutzt: von einem guten Öl verlangt man, daß es möglichst schwer, d. h. nur bei hoher Spannung Funken schlägt. In ein und demselben Öl findet die Funkenentladung bei ganz verschiedener Spannung statt, je nach der Größe und Form der Elektroden (selbstverständlich auch Entfernung zwischen ihnen), und auch je nach der Art des elektrischen Stromes, sowie der Geschwindigkeit der Zunahme des elektrischen Feldes.

Die elektrische Durchschlagsfestigkeit steht nicht, wie man zuweilen glaubt, in einer Beziehung zu seinem ohmischen Widerstand, d. h. zu seiner Isolationsfähigkeit. Dies ist schon daraus ersichtlich, daß, während der ohmische Widerstand mit Temperaturerhöhung stark fällt, die Durchschlagsfestigkeit im Gegenteil dabei stark zunimmt; in den Versuchen von Berninger[4]) haben zwei Öle, die, unter bestimmten Bedingungen, bei 15° durch 34,5 bzw. 43 Kilovolt durchgeschlagen

[1]) Auf die Möglichkeit solcher Erklärung hat mich Herr Prof. Mandelstamm aufmerksam gemacht.
[2]) Winkelmann: Handbuch d. Physik IV, 444.
[3]) Journ. of the Americ. chem. soc. 41, 2002, 1919.
[4]) Mitt. Wiener Gewerbe-Mus. 1911, 21.

wurden, bei 100° Spannungen bis zu 77,5 bzw. 83,0 Kilovolt ausgehalten.

Die Durchschlagsfähigkeit der Öle leidet sehr unter der geringsten Gegenwart von Feuchtigkeit. So haben die Versuche von Tobey[1]) gezeigt, daß ein Öl, welches die Spannung von 35000 Volt ausgehalten hatte, schon bei 23000 Volt durchgeschlagen wurde, nachdem ihm nur 0,05 % Wasser zugefügt worden war. Ebenso, wenn nicht mehr, nachteilig wirkt auf die Durchschlagsfestigkeit der Öle die Gegenwart von den minimalsten Spuren Staub und anderer mechanischer Verunreinigungen: so genügte z. B. in einem Falle das Abwischen der Elektroden mit einem Lappen, um, dank den an ihnen haften gebliebenen Fasern, die Durchschlagsfestigkeit des Öles von 90000 auf 35000 Volt fallen zu lassen[2]).

Noch gar nicht untersucht ist die Abhängigkeit der Durchschlagsfestigkeit der Öle von ihrem Reinigungsgrad; darunter verstehen wir die mehr oder weniger vollkommene Entfernung von Harz- und ähnlichen Verbindungen. Zweifellos schädlich wirkt eine schlechte Auswaschung des Öles von den sich beim Reinigen bildenden Seifen und Salzen (s. Kapitel über die Reinigung); schädlich ist auch der Gehalt an Schwefelverbindungen. Was die Zusammensetzung aus mehr oder weniger hochsiedenden Fraktionen betrifft, so finden wir nur folgende Beobachtung von Breth[3]): es wurden miteinander drei sehr gut gereinigte Öle mit Viskosität $E_{20} = 3{,}8 - 20$ verglichen; das schwerste (und zäheste) von ihnen wurde bei 40000 Volt nach Verlauf von 5 Sekunden, das mittlere nach 30 Sekunden, das leichteste nach 60 Sekunden durchgeschlagen.

Elektrische Leitfähigkeit. Bei Winkelmann (l. c.) finden wir folgende Zahlen:

Benzol, Toluol und Xylol	etwa	10^{-12}
Petroläther und Vaselinöl	„	10^{-14}
Paraffin	„	10^{-18}

Nach den Angaben Holdes[4]) hängt die elektrische Leitfähigkeit der Kohlenwasserstoffe in sehr hohem Grade von ihrer Reinheit ab. So fand er für gewöhnlichen Petroläther und für normales Benzin die Leitfähigkeit von der Ordnung 10^{-15}; für das vollkommen reine Benzin: 10^{-18}, für absolut reines Benzol: 4 bis $5{,}10^{-17}$, gewöhnliches Benzol: $2{,}5 \cdot 10^{-15}$ bis $6 \cdot 10^{-14}$, für sogenanntes 90 %iges: $1{,}3 \cdot 10^{-10}$. Wie es scheint, gehört zu derselben Ordnung auch die Leitfähigkeit gereinigter höherer Erdölfraktionen; so fand Berninger (l. c.) bei drei verschiedenen Sorten sogenannten Transformatorenöls den

---

[1]) Electrician 1911. 66, 491. Interessant ist auch seine Beobachtung, daß beim Erstarren die Durchschlagsfestigkeit des Öles stark wächst; z. B. bei 60° bis 52000 Volt, bei 20° bis 45500 Volt, bei etwas über 0° bis 44000 Volt, beim Erstarren (Temperatur nicht angegeben) bis 77000 Volt! Beim Auftauen fällt der Widerstand, bleibt aber immerhin höher, als er vor dem Erfrieren bei entsprechenden Temperaturen war.

[2]) Hirobe, Ogava und Kubo: Génie civil 1917. 179.

[3]) Petroleum 7, 290. [4]) Berichte 1914. Nr. 18.

Widerstand bei 20° gleich 1,5 bis $2.3.10^{-6}$ Megohm auf 1 cm, was der Leitfähigkeit 4 bis $6{,}10^{-15}$ entspricht. Interessant ist es, daß die Leitfähigkeit der Öle beim Temperaturanstieg ziemlich stark zunimmt, d. h. der Widerstand und die Isolationsfähigkeit dementsprechend fallen; dieser Einfluß der Temperatur ist besonders in den Fällen bemerkbar, wo das Öl feucht ist.

Elektrische Erregbarkeit. Im Zusammenhang mit der ziemlich guten Isolationsfähigkeit des Benzins (besonders des reinen und vollkommen wasserfreien) steht seine Fähigkeit, eine Zeit lang elektrische Ladungen auf sich zu behalten, die in ihm bei Reibung an festen Körpern entstehen; diese Fähigkeit hat zur Folge, daß in solch geladenem Benzin bei günstigen Umständen sich elektrische Funken bilden, was seine Entflammung oder Explosion seiner Dämpfe nach sich ziehen kann. Eine elektrische negative Ladung von ein paar hundert Volt Spannung entsteht im Benzin, wenn wir in dasselbe trockene Wolle oder Seide eintauchen[1]); in den letzteren entsteht dabei natürlich eine entsprechende Ladung umgekehrten Zeichens. Beim Herausnehmen der Wolle oder der Seide aus Benzin kann nun zwischen ihnen oder auch zwischen dem Stoffe und der Hand ein elektrischer Funke entstehen und das Benzin entzünden. Aus diesem Grunde kommen öfters Feuerbrände in den chemischen Waschanstalten u. dgl. vor. Um dem vorzubeugen, hat Richter[2]) vorgeschlagen, im Benzin irgendeine Seife aufzulösen (am besten Magnesialseife), die die Leitfähigkeit des Benzins um vielfaches vergrößert und dadurch die Entstehung von elektrischen Funken verhindert[3]). Eine andere Möglichkeit der Entstehung elektrischer Ladung im Benzin liegt bei seinem Fließen durch Rohrleitungen usw. vor. Wie die Versuche von Richter[4]), Dolezalek[5]) und Holde[6]) gezeigt haben, können beim Reiben des Benzins am Eisen elektrische Ladungen von über 2000 Volt Spannung stattfinden. Diese Ladungen sind desto größer, je schneller die Bewegung des Benzins im Rohre ist, und können besonders groß werden, wenn Benzin (z. B. am Schluß des Pumpens) aus dem Rohre durch Luft ausgeblasen wird. Ist das Gefäß, in welches Benzin gepumpt wird, von kleinem Umfang, so hat gewöhnlich die Ladung Zeit, durch die Wände des Gefäßes zur Erde abzufließen. In einem großen Reservoir aber, besonders wenn das Benzin trocken ist, kann die Benzinladung, die beim Pumpen entsteht, eine Zeit lang erhalten bleiben und dann, bei günstigen Umständen, einen Funken hervorrufen, stark genug, um die Benzindämpfe zu entzünden. Dieses kann, nach Dolezalek, z. B. eintreten, wenn der Funken, so schwach er an und für sich auch sei, zwischen dem Benzin und irgendeinem spitzen Teilchen der Reservoir-

---

[1]) Goering: Chemiker-Zeit. 1893. 1634.

[2]) Richter, M.: Die Benzinbrände. Über den Einfluß von Metallseifen auf die elektrische Leitfähigkeit der Mineralöle vgl. auch Holde: Berichte 1915. Nr. 14, und Ubbelohde: DRP. 261070.

[3]) Es reichen dazu minimale Mengen, z. B. $^1/_{20}$ %, Seife aus.

[4]) Chem. Ind. 1912, 833 und 1913, 149.

[5]) Ebenda 1912, 1669 und 1913, 33 u. 147. [6]) l. c.

wand (z. B. Hammerschlag) durchschlägt; oder wenn auf der Benzinoberfläche ein Blatt oder ein Splitter oder dergleichen spitzer Gegenstand schwimmt, welcher die Benzinladung in sich aufnimmt und sie dann der Wand in Form von Funken abgibt. Es ist möglich, daß solche elektrische Ladungen und Funken auch Feuerbrände und Explosionen in den Kerosinagitatoren verursachen können; in diesen Apparaten wird nämlich das Kerosindestillat mittels eines starken Luftstroms mit Säure oder Alkali gemischt. Man kann aber leider noch nicht genau feststellen, unter welchen Umständen solche Brände entstehen. Wie es scheint, geschieht es bei der alkalischen Reinigung, nicht aber bei der sauren, und zwar in dem Moment, wo das Umrühren mit Luft aufhört. Das Mittel, solchen Bränden vorzubeugen, scheint nun gefunden zu sein: man läßt nämlich in den Luftraum des Agitators vor dem Aufhören des Luftblasens Wasserdampf einströmen. In letzter Zeit sind denn solche Brände in Baku sehr selten geworden[1]).

6. Thermische Eigenschaften.

Die thermischen Eigenschaften einzelner Erdöle und ihrer Derivate sind von verschiedenen Forschern untersucht worden; leider tragen die meisten betreffenden Arbeiten und Messungen mehr zufälligen Charakter; systematische, vergleichende Untersuchungen stehen uns noch nicht zur Verfügung. Es fehlen Werte für viele Erdöle und noch mehr für die einzelnen Fraktionen; wir besitzen keine Daten über das chemische Verhalten bei höheren Temperaturen usw. Dies ist um so mehr zu bedauern, als die thermischen Daten auch für die Praxis einen großen Wert haben.

Spezifische Wärme (Wärmekapazität). Die in der Literatur zerstreuten Angaben über die spezifische Wärmen verschiedener Erdöle und Erdölprodukte sind recht spärlich und zum Teil einander widersprechend. Für einige Rohöle geben Mabery und Goldstein[2]) folgende Zahlen an:

Provenienz	Spez. Gewicht	Spez. Wärme
Pennsylvanien	0,810	0,500
Japan	0,862	0,453
Rußland	0,908	0,435
Kalifornien	0,960	0,398

Der hier zutage kommende Zusammenhang zwischen spezifischen Wärmen und spezifischen Gewichten ist allerdings nicht streng, und z. B. das von Graefe[3]) untersuchte Erdöl von Wietze mit spez. Gew. 0,888 und spez. Wärme 0,403 kann in dieser Reihe keinen Platz finden. Andererseits hat Wales (Journ. of the ind. eng. chem. 1914, 727) für kalifornische Erdöle mit spez. Gew. über 0,90 Wärmekapazität durchschnittlich gleich 0,45 gefunden. Merkwürdig niedrige und wohl revisions-

[1]) Man muß übrigens bemerken, daß nach der Meinung mancher kompetenter Techniker die Brände in den Kerosinagitatoren auch früher nicht durch elektrische Funken, sondern durch unvorsichtige Feuerbehandlung in der Nahe des Apparates entstanden.

[2]) Proc. of the Americ. acad. soc. 1902, 37, 359. [3]) Petroleum 2, 521.

bedürftige Zahlen (0,228 bis 0,389) führt Pawlewski[1]) für verschiedene galizische Erdöle an.

Es ist auch schwer, bestimmte Regelmäßigkeiten für die spezifischen Wärmen verschiedener Fraktionen eines und desselben Erdöls festzustellen. Syniewski[2]) fand bei der Untersuchung der zweimal umdestillierten Fraktionen eines galizischen Erdöls, daß ihre spezifische Wärme mit der Siedetemperatur regelmäßig abnahm; sie war 0,5671 für die zwischen 110 bis 130° siedende Fraktion und 0,4767 für die Fraktion 230 bis 250°. Einen ähnlichen, wenn auch quantitativ weniger stark ausgesprochenen Zusammenhang haben Scheller und Georgieu (Petroleum 12, 533) für Destillate der rumänischen Erdöle gefunden: hier fallt z. B. die spez. Wärme von 0,4679 für Benzin auf 0,4567 für das schwere Solaröl. Eine regelmäßige Abnahme der spezifischen Wärme mit der Siedetemperatur zeigen auch die von Mabery und Goldstein untersuchten Kohlenwasserstoffe der Methanreihe (Hexan — 0,527, Hexadekan — 0,496). Dagegen haben die Messungen Kuklins[3]) an kaukasischen Produkten für die zwischen 100 und 240° siedenden Fraktionen (spezifisches Gewicht von 0,752 bis 0,869) keine wesentlichen Unterschiede (0,458 bis 0,483), für das Maschinenöl dagegen eine bedeutende Zunahme (0,559) ergeben. Auch die von Graefe an Braunkohlenteerölen gefundenen Zahlen weisen vom Benzin (spez. Gew. 0,810) zum Gasöl (spez. Gew. 0,875) eine regelmäßige Zunahme (von 0,415 bis 0,453), dann aber wieder eine Abnahme der spezifischen Wärme auf.

Von großem Interesse für kalkulatorische Behandlung verschiedener, mit der Destillation der Erdöle verbundenen Fragen wäre eine Kenntnis der Veränderungen der spezifischen Wärme eines und desselben Öles in Abhängigkeit von der Temperatur. Es ist bekannt, daß die spezifische Wärme von Flüssigkeiten mit der Temperatur ganz allgemein und nicht unbedeutend wächst; aus den Messungen von Kuklin, die sich allerdings nur auf wenig entfernte Temperaturbereiche erstrecken (von 15 bis 20° und bis 35 bis 40°), ergibt sich eine Zunahme von etwa 0,0010 bis 0,0016 pro 1° C. Werte von derselben Größenordnung ergeben sich auch aus dem Vergleich der spezifischen Wärmen von Oktan und Dekan nach den Messungen von Mabery und Goldstein einerseits und Louguinine[4]) andererseits:

	$T°$-Intervall	Spez. Wärme	$T°$-Intervall	Spez. Wärme
Oktan . . .	0 bis 50°	0,505 (M. u. G.)	20 bis 123°	0,578 (L)
Dekan . . .	0 „ 50°	0,498 (M. u. G.)	21 „ 154°	0,590 (L)

Aus den Messungen von Bailey und Edwards[5]) an einem schweren Mineralöl läßt sich für den Temperaturkoeffizient der spez. Wärme der Wert von etwa 0,0009 ableiten; sie fanden nämlich:

Temperatur	Spez. Wärme	Temperatur	Spez. Wärme
50°	0,476	160 bis 180°	0,577
120 bis 140°	0,543	180 „ 200°	0,591
140 „ 160°	0,565	215 „ 235°	0,630

[1]) Kosmos (polnisch) 1893, 229. [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 621. [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1883, 106. [4]) Landolt-Boernstein-Meyerhoffer: Tabellen. [5]) Journ. of the ind. eng. chem. 1920, 891.

Ähnliche Zahlen geben auch Bushong und Knight[1]) an. Einen merklich kleineren Koeffizienten fand dagegen Rey[2]) für Petroleum vom spez. Gew. 0,800 bis 0,820; hier ließ sich die spez. Wärme durch die Formel $0{,}50 + 0{,}0007\,t$ ausdrücken.

Man sieht somit, daß die Zunahme der spezifischen Wärme der Kohlenwasserstoffe mit der Temperatur eine recht bedeutende ist.

Verdampfungswärme. Unsere Kenntnisse über die Verdampfungswärmen von Erdölprodukten sind noch ärmer als die über ihre spezifische Wärmen. Von Erdölen selbst kann hier natürlich keine Rede sein; denn, mit ganz verschwindenden Ausnahmen, können sie gar nicht ohne Zersetzung und Bildung von festen Rückständen vollständig verdampft werden. Aber auch an verschiedenen Destillaten sind Messungen der Verdampfungswärme nur in sehr wenigen Fällen ausgeführt worden.

Man unterscheidet bekanntlich zweierlei Verdampfungswärmen: latente und totale. Unter der ersten versteht man diejenige Wärmemenge, die zur Überführung von 1 Kilo Flüssigkeit in Dampf derselben Temperatur erforderlich ist; diese Wärmemenge ist nicht nur von der Natur der Flüssigkeit, sondern auch von der Verdampfungstemperatur abhängig, und zwar fällt sie mit steigender Temperatur. Spricht man einfach von latenter Verdampfungswärme, so wird sie auf die Siedetemperatur unter normalem Atmosphärendruck bezogen. In homologen Reihen fällt die latente Wärme beim Übergang von niederen zu höheren Gliedern der Reihe.

Als totale Verdampfungswärme wird dagegen die Gesamtwärme bezeichnet, die zur Überführung von 1 Kilo Flüssigkeit von 0° (oder auch von Zimmertemperatur) in den Dampf von der Siedetemperatur der betreffenden Flüssigkeit nötig ist; sie addiert sich somit aus der latenten Wärme und der zur Erwärmung der Flüssigkeit von 0° (bzw. von 15 oder 20°) bis zur Siedetemperatur erforderlichen zusammen. Diese totale Verdampfungswärme ist um so größer, je weiter in einer homologen Reihe wir steigen.

Im Laboratorium der Naphthaproduktions A.-G. Gebr. Nobel in Baku sind für die latente Wärme verschiedener Fraktionen folgende Werte gefunden worden:

Spez. Gewicht	Siedetemperatur	Kal. pro 1 kg
0,640	40°	80,6
0,6982	72,8°	74,95
0,7428	92,2°	68,25
0,7615	100,7°	66,63
0,7968	155,7°	53,6
0,8129	175,5°	51,6

Für Petroleum 0,800 bis 0,820° findet Rey (l. c.) die totale Verdampfungswärme $= 82{,}4 - 0{,}0675\,t$.

Bei der Bestimmung der latenten Wärme der höheren Fraktionen können, infolge von Zersetzung, die gefundenen Werte leicht zu hoch

[1]) Ibid. 1920, 1197. [2]) C. R. 166, 387.

ausfallen; so fand die Physikalisch-Technische Reichsanstalt[1]) für die Fraktion 110 bis 130° eines galizischen Erdöls die latente Wärme gleich 63,5 Kal., für die Fraktion 170 bis 170°, 60 Kal., dann aber für die Fraktion 230 bis 250° wieder 62,5 Kal.

Für die totale Verdampfungswärme verschiedener Fraktionen aus Wietzer Erdöl fand die P.-T.-R. Werte von 130 bis 190 Kal. Bei der Destillation der höheren Fraktionen erfordert somit die Erwärmung von Zimmertemperatur bis zum Sieden bedeutend mehr Wärme als die Überführung der erhitzten Flüssigkeit in Dampfzustand.

Schließlich sei erinnert, daß man die latente Verdampfungswärme eines Öles annähernd nach der bekannten Formel von Trouton: $\frac{A}{T} = 22$ berechnen kann; A bedeutet hier die latente molekulare Verdampfungswärme, T die Siedetemperatur in absoluter Skala.

Wärmeausdehnung. Wie in den meisten anderen Fällen, kann auch bei den Erdölen und ihren Derivaten die allgemeine Formel für die Wärmeausdehnung:

$$V_t = V_0 (1 + at + bt^2 + \ldots)$$

mit genügender Genauigkeit in die einfachere Beziehung:

$$V_t = V_0 (1 + at)$$

abgekürzt werden. Der in dieser Formel enthaltene Koeffizient a kann mit genügender Genauigkeit auch als Temperaturkoeffizient des spez. Gewichts dienen (strenge genommen, sind beide Koeffiziente nicht identisch). In der Tat, ist das spezifische Gewicht eines Körpers bei $0° = d_0$, bei $t° = d_t$, so ist $\frac{1}{d_t} = \frac{1+at}{d_0}$, woraus:

$$d_t = \frac{d_0}{1+at} = d_0 (1 - at + a^2t^2 \ldots);$$

da schon der Koeffizient a gegenüber t sehr klein ist, können alle höheren Glieder, angefangen von a^2t^2, ganz unberücksichtigt bleiben, wodurch man zur Formel gelangt:

$$d_t = d_0 (1 - at).$$

Für diesen Ausdehnungskoeffizienten a haben sich aus zahlreichen Untersuchungen verschiedener Forscher folgende Regelmäßigkeiten ableiten lassen:

1. Der Wärmeausdehnungskoeffizient eines Erdöls ist im allgemeinen um so kleiner, je größer das spezifische Gewicht des Erdöls. Dies wird z. B. durch folgende, von Engler[2]) hauptsächlich nach den Daten von H. St. Claire-Deville zusammengestellte Tabelle gut illustriert:

	Spez. Gewicht	Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und 50° C
Pennsylvanien	0,816	0,000840
Canada	0,828	843
Schwabweiler (Elsaß) .	0,829	843
Virginien	0,841	839

[1]) Syniewski: Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 621.
[2]) Verh. Gewerbefl. 1887, 637.

	Spez. Gewicht	Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und 50° C
Schwabweiler	0,861	0,00858
Walachien	0,862	808
Ost-Galizien	0,870	813
Rangoon	0,875	774
Kaukasus	0,882	817
West-Galizien	0,885	775
Ohio	0,887	748
Baku	0,890	784
Oedesse (Hannover)	0,892	772
Pechelbronn	0,892	792
Walachien	0,901	748
Oberg (Hannover)	0,944	662
Wietze (Hannover)	0,955	647

2. Beim Übergang von den niedriger zu den höher siedenden Destillaten eines und desselben Erdöls fällt der Wärmeausdehnungskoeffizient; so fand Singer[1]) für die Destillate des Campina-Erdöles (Rumänien);

	Spez. Gewicht	Ausdehnungskoeffizient
Leichtes Benzin	0,716	0,001251
Schweres Benzin	0,751	0,001146
Kerosin	0,8145	0,000954
Solaröl	0,873	0,000811

Für Destillate des Baku-Erdöls gibt Mendelejew[2]) folgende Werte an:

	Spez. Gewicht	Ausdehnungskoeffizient
Benzin	0,700 bis 0,720	0,000820
Kerosin	0,820 „ 0,830	0,000750
Spindelöl	0,895 „ 0,900	0,000640
Maschinenöl	0,905 „ 0,910	0,000620
Zylinderöl	0,910 „ 0,920	0,000600

3. Da der zweite Koeffizient b der unverkürzten Ausdehnungsgleichung für die meisten Flüssigkeiten einen positiven Wert hat, so ist in der abgekürzten Gleichung $V_t = V_0(1 + at)$ der Koeffizient a nicht konstant, sondern steigt bei ein und demselben Erdölprodukt mit der Temperatur; z. B. fand Huchmann[3]) für ein Erdöl von Baku, von spez. Gew. 0,8737 bei 15°, für den Koeffizient a die Werte: 0,000614 bei 6,8° und 0,000700 bei 75°. Wie man sieht, ist die Veränderung des Koeffizienten sehr klein und kann für die gewöhnlich in Betracht kommenden Temperaturen vernachlässigt werden.

4. Der Koeffizient a nimmt nach Ausscheidung der Harzstoffe u. dgl. etwas ab; so fand ich für ein gewöhnliches Maschinenöl, zwischen 10° und 20°, $a = 0{,}000609$; nach erschöpfender Reinigung desselben mittels rauchender Schwefelsäure und Floridaerde betrug a nur 0,000599.

5. Der Koeffizient a ist um so kleiner, aus je engeren Fraktionen das Öl zusammengestellt ist; für ein Gemisch von Spindel- und Zylinderöl, welches bei 20° dasselbe spezifische Gewicht besaß, wie das Maschinenöl des vorhergehenden Absatzes, mit $a = 0{,}000609$, fand ich $a = 0{,}000628$.

---

[1]) Chem. Rev. 3, 265. [2]) Vgl. Rakusin: Untersuchung des Erdöles, S. 28.
[3]) Trudi Bakuer Techn. Ges. 1886.

Es sei schließlich des interessanten Einflusses erwähnt, den der Paraffingehalt auf die Wärmeausdehnung der Erdöle und ihrer Produkte ausübt. Da das Paraffin sich sowohl beim Schmelzen, wie auch beim Auflösen stark ausdehnt (nach Graefe beträgt diese Ausdehnung 11 bis 15%), und das in Rohölen oder Destillaten suspendierte Paraffin schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen schmilzt, bzw. sich in Öl auflöst, so ist der Ausdehnungskoeffizient von paraffinhaltigen Ölen im Gebiete der Schmelz-, bzw. der Auflösungstemperatur des Paraffins größer als bei den darauf folgenden Temperaturen; so z. B. haben Gruszkiewicz und Bartoszewicz[1]) für die Ausdehnungskoeffizienten eines paraffinreichen galizischen Erdöles (spez. Gew. $0{,}84282^{20}$) folgende Werte gefunden:

zwischen	0° und	10°	0,001081 bis 0,001095
„	10 „	20°	0,001103 „ 0,001105
„	20 „	30°	0,0009346 „ 0,000943
„	30 „	40°	0,0008306 „ 0,0008587

Wärmeleitungsfähigkeit. Über diese Eigenschaft der Erdöle und Erdölprodukte finden sich nur ein paar Angaben, die ich nach den Landoltschen Tabellen wiedergebe:

Petroleum	bei 13°	0,000355	(Graetz)
„ (Kaiseröl) . .	0 bis 34°	0,000382	(R. Weber)
Paraffinöl	0 „ 34°	0,000346	„
Zylinderöl	72 „ 90°	0,000290	„

Zum Vergleich mögen aus derselben Quelle Werte der Wärmeleitungsfähigkeit einiger vegetabilischen und animalischen Öle angeführt werden:

Olivenöl	0,000392 bis 395
Sesamöl	0,000395
Rizinusöl	0,000425
Schweineschmalz .	0,00048

Die Zahlen geben absolute Wärmeleitungsfähigkeit an, d. h. die Zahl von Kalorien, die durch eine 1 cm dicke Schicht von 1 cm Querschnitt bei einem Temperaturgefälle von 1° C in einer Sekunde durchgehen; die absolute Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers bei 10 bis 18° ist 0,00154.

Verbrennungswärme. Die Verbrennungswärme einer chemischen Verbindung muß nach dem Energieprinzip der Summe der Verbrennungswärmen ihrer Elemente mit Abzug ihrer Bildungswärme aus diesen Elementen gleich sein. Nun sind die Bildungswärmen der organischen Verbindungen, besonders der Kohlenwasserstoffe, im Vergleich zu den Verbrennungswärmen klein, und wird dieses Verhältnis mit steigendem Molekulargewicht immer kleiner. Es ist daher möglich, für verschiedene Heizmaterialien, und somit auch für Erdöle und ihre Destillate, die Verbrennungswärmen oder, wie man es auch nennt, den Heizeffekt auf Grund ihrer elementaren Zusammensetzung mit einer für praktische Zwecke genügenden Genauigkeit zu berechnen. Man kann hierzu die Formel von Dulong:

[1]) Petroleum 2, 525.

$$Q^*) = 81\,C + 290\left(\mathrm{H} - \frac{\mathrm{O}}{8}\right) + 25\,S - 6\,W,$$

oder auch die von Mendelejew:

$$Q^*) = 81\,\mathrm{C} + 300\,H - 26\,(O - S)$$

gebrauchen; C bedeutet hier den Prozentgehalt von Kohlenstoff, H von Wasserstoff, O Sauerstoff, S Schwefel.

Wie man aus diesen Formeln sieht, ist der Heizeffekt eines Erdöls um so größer, je reicher es an Wasserstoff ist und je weniger Schwefel und besonders Sauerstoff es enthält; da mit größerem Wasserstoffgehalt das spez. Gewicht der Erdöle gewöhnlich kleiner wird, kann man auch sagen, daß im allgemeinen der Heizwert eines Erdöls um so größer ist, je leichter das Öl. Dieselbe Regelmäßigkeit zeigt sich auch in den verschiedenen Fraktionen eines und desselben Erdöls: mit steigenden Siedepunkten und spezifischen Gewichten der Fraktionen wird ihr Heizeffekt kleiner.

Auf Grund ihrer Untersuchungen von 64 Erdölprodukten aus verschiedenen Orten von Ver. Staaten stellten Sherman und Kropf[1]) eine empirische Formel auf, die die Beziehung der Verbrennungswärme zum spezifischen Gewicht für diese Produkte sehr gut wiedergibt. In englischen Maßeinheiten[2]) lautet die Formel:

$$B.T.U. = 18{,}650 + 40\,(\mathrm{Bé} - 10);$$

setzt man statt $B.T.U.$ — Kalorien, und statt Beaumégraden — spezifische Gewichte ein, so erhält man die Formel:

$$Q = 10360 + 5600\left(\frac{1}{d} - 1\right).$$

In den von den Autoren untersuchten 64 Erdölen und Erdölprodukten waren die Abweichungen der gemessenen Werte von den berechneten nur in 7 Fällen größer als 1% und nur in zwei größer als 2%, aber kleiner als 3%. Eine allgemeinere Bedeutung wird die Formel von Sh. und Kr. trotzdem nicht haben, denn von zwei gleich schweren Erdölen kann das eine dennoch H-reicher und O-ärmer sein als das andere, und dann wird es auch eine größere Verbrennungswärme zeigen müssen.

Die experimentell gefundenen Daten für die Verbrennungswärmen anderer Erdöle sind sehr mangelhaft. In allen Handbüchern findet man noch immer nur die veraltete Tabelle von H. St. Claire-Déville wieder, und in Ermangelung eines neueren Materials muß sie auch hier benutzt werden:

---

*) Sowohl der Heizwert dieser Formel, wie auch die weiteren Zahlenangaben beziehen sich auf die Bildung — bei der Verbrennung — von Wasser in flüssigem Zustande.

[1]) Americ. Journ. of chem. soc. 1908, 30, 1626.

[2]) B. T. U. = British Thermal Unit ist die Wärmemenge, die erforderlich ist, um ein Pfund Wasser von 50° Fahr. auf 51° Fahr. zu erwärmen.

	Spez. Gew.	Chem. Zusammensetzung % C	H	O	Heizwert
West-Virginien	0,8412	84,3	14,1	1,6	10223 cal
„	0,873	83,5	13,3	3,2	10180 „
Pennsylvanien	0,816	82,0	14,8	3,2[1])	9963[1]) „
„	0,886	84,9	13,7	1,4	10672 „
Parma	0,786	84,0	13,4	1,8	10121 „
Pechelbronn	0,892	85,7	12,0	2,3	10020 „
„	0.912	86,9	11,8	1,3	9708 „
Schwabweiler	0,861	86,2	13,3	0,5	10458 „
Ost-Galizien	0,870	82,2	12,1	5,7	10005 „
West-Galizien	0,885	85,3	12,6	2,1 (N u. O)	10231 „
Baku	0,882	87,4	12,5	0,1	11700 „
„	0,884	86,3	13,6	0,1	11460 „
„	0,938	86,6	13,3	1,1	10800 „
Java	0,923	87,1	12,0	0,9	10831 „

Zu neuerer Zeit ist eine größere Zahl von Heizwertmessungen nur von Sherman und Kropf (l. c.) an verschiedenen amerikanischen Erdölen ausgeführt worden und folgende Resultate erhalten:

	Spez. Gew.	Heizwert
Pennsylvanien	0,8059	11143 cal
„	0,8324	10990 „
Ohio	0,8048	11149 „
„	0,8418	10950 „
West-Virginien	0,8237	10981 „
„	0,8261	11123 „
Texas	0,8914	10690 „
„	0,9137	10571 „
„	0,9153	10692 „
„	0,9155	10560 „
„	0,9336	10600 „
Californien	0,9158	10318 „
„	0,9179	10433 „
„	0,9182	10547 „
„	0,9644	10327 „

Aus diesen Tabellen wäre zu schließen, daß der größte Heizwert den Erdölen von Baku zukommt, dann folgen die Rohöle von Pennsylvanien, Ohio und West-Virginien.

Um das Sinken des Heizwertes beim Übergang zu den höher siedenden Fraktionen eines und desselben Erdöles zu illustrieren, seien schließlich die Messungen Sokolows[2]) an den Destillaten des Baku-Erdöles wiedergegeben:

Benzin	11230 cal
Kerosin	11059 „
Pyronaphth.	10972 „
Solaröl	10914 „
Spindelöl	10893 „
Maschinenöl	10889 „
Zylinderöl	10883 „
Masut	10843 „

[1]) Diese Zahlen sind für das pennsylvanische Erdöl so sehr anormal — der Sauerstoffgehalt viel zu hoch, der Brennwert viel zu klein — daß man eine Erklärung hierfür nur darin finden kann, daß Déville in diesem Falle kein pennsylvanisches, sondern irgendein anderes Öl in Händen hatte.

[2]) Zapiski Russ. Techn. Ges. 1904, 550.

Verdampfen und Sieden. Die Temperaturgrenzen, innerhalb welcher Erdöle und Erdölprodukte sieden und destillieren, haben eine große Bedeutung in der Praxis. Die Kompliziertheit der Zusammensetzung dieser Produkte macht es jedoch unmöglich, den gewöhnlichen Begriff vom Siedepunkt hier streng anzuwenden. In der Tat, für gewöhnliche Flüssigkeiten wird als Siedepunkt diejenige Temperatur bezeichnet, bei welcher der Druck der Flüssigkeitsdämpfe dem Atmosphärendruck gleich wird; ist dieser Punkt erreicht, so findet die Dampfbildung nicht nur an der Oberfläche der Flüssigkeit („Verdampfung"), sondern auch in ihrem Innern, am Boden und an den Wänden des erwärmten Gefäßes statt: die Bildung von Dampfblasen im Innern der Flüssigkeit ist eben der Siedeprozeß. Bei solchen komplizierten Flüssigkeiten jedoch wie Erdöl, stellt die Temperatur, bei welcher der Dampfdruck dem Atmosphärendruck gleichkommt, keine konstante Größe[1]) vor, sondern hängt sowohl von der Geschwindigkeit des Erwärmens, wie auch von der Größe und Füllung des Gefäßes ab, in welchem die Flüssigkeit erwärmt wird[2]). Wenn z. B. in einem Gefäß sehr wenig, in einem anderen sehr viel Öl enthalten ist, so muß im ersteren mehr Flüssigkeit verdampfen, als im zweiten, bevor der Dampfdruck dem Atmosphärendruck gleichkommt; und da zuerst die niedrigsiedenden, und dann nach und nach immer höhersiedende Bestandteile verdampfen, so wird das Öl im ersten Gefäß bei höherer Temperatur als im zweiten zu sieden anfangen. Und ebenso, je schneller das Erwärmen vor sich geht, desto leichter ziehen die niedrigsiedenden Bestandteile die höhersiedenden mit sich nach, so daß bei schneller Destillation das Sieden bei höheren Temperaturen beginnt als bei langsamer. Wenn man also über Siedetemperaturen des Erdöls und der Erdölprodukte spricht, so muß man nie vergessen, daß diese Größen nur relative Bedeutung haben und nur dann gültig sind, wenn alle festgesetzten Bedingungen bei der Destillation streng beobachtet werden. Die internationale Petroleumkommission (Wien, im Jahre 1911) hat für analytische Destillation der Erdölprodukte das Verfahren „nach Engler" festgesetzt, welches darin besteht, daß die Destillation aus dem Würzschen Kolben ohne Dephlegmator geführt wird; die Dimensionen des Kolbens und des Kühlers, die Füllung, die Geschwindigkeit der Destillation und sonstige Bedingungen sind genau bestimmt. In Rußland aber ist ein anderes Destillationsverfahren, mit dem Dephlegmator Glinskys, eingeführt, wobei selbstverständlich alle Dimensionen des Apparates, die Geschwindigkeit usw. ebenfalls streng befolgt werden müssen.

Die Resultate, die bei diesem oder jenem Verfahren der Destillation erhalten werden, stehen im folgenden Verhältnis unter sich.

---

[1]) Natürlich ist hier von der Konstanz des Siedepunktes bei irgendeinem bestimmten äußeren Druck die Rede.

[2]) Als annähernde Werte sind immerhin folgende von F. Fischer und Zerbe (Brennstoffchemie 1923, 17) gefundene Zahlen von Interesse: Dampfspannung von Petroläther (spez. Gew. 0,668; Siedetemperatur bis 65°) bei 20° bis 430 mm; von Benzin (spez. Gew. 0,709; Siedetemperatur 65 bis 100°) bis 115 mm.

Der Siedebeginn „nach Glinsky“[1]) liegt immer niedriger als „nach Engler“; dies ist auch verständlich, denn im Dephlegmator werden die höhersiedenden Destillate kondensiert und fließen in den Destillationskolben wieder zurück. Diese Differenz ist desto größer, je weniger einheitlich das Produkt ist und je höher seine Siedegrenzen sind. So z. B. beträgt die Differenz der Siedepunkte nach beiden Methoden beim bakinischen Benzin erster Sorte am häufigsten 15 bis 20°; bei der zweiten Sorte 20 bis 25°, bei dem sogenannten Spezialbenzin (der aus eng ausgewählten Fraktionen besteht) nur 10 bis 15°; bei Kerosin 30 bis 35°. Aus demselben Grunde ergibt die Destillation nach Glinsky, einerseits, größere Mengen der niedrigstsiedenden Fraktionen, andererseits — auch mehr höchstsiedenden Rückstandes, als die Destillation nach Engler.

Die Kompliziertheit der Zusammensetzung der Erdöle und Erdölprodukte äußert sich bei ihrer Destillation, im Unterschied zu reinen Flüssigkeiten, noch im folgenden: die flüssige Phase, in jedem Moment der Destillation, hat eine höhere Temperatur als die Dampfphase. Und wiederum — diese Differenz ist desto größer, je weniger einheitlich das Produkt. Dieses Merkmal gibt uns z. B. die Möglichkeit, das schwere sogenannte Lackbenzin (oder „Benzin-Terpentin“) von dem leichten Kerosin zu unterscheiden; die Differenz der Temperaturen der Flüssigkeit und des Dampfes beträgt im ersteren nur 5 bis 14°, im zweiten bis 30—40°[2]). Interessant sind auch die hierhergehörenden Beobachtungen Graefes[3]), wonach die Differenz in den Temperaturen der flüssigen und der Dampfphase bei der Destillation von Erdöl anfangs sehr groß ist, sich aber nach und nach immer vermindert:

Abdestilliert vom Erdöl	Temperatur der Flüssigkeit	Temperatur der Dämpfe	Differenz
Siedebeginn	216°	110°	116
Spuren . . .	220°	130°	90
1%	230°	150°	80
2%	240°	172°	68
4%	250°	186°	64
8%	270°	208°	62
10%	280°	220°	60
15%	300°	247°	53

Bei der Destillation eines Gemisches von zwei Erdölprodukten entsprechen weder die Temperaturen des Siedebeginnes noch die Destillationskurven den theoretischen, d. h. denjenigen, die sich durch Berechnung nach der arithmetischen Mischungsregel ergeben. Der Siedebeginn des Gemisches (sowohl „nach Engler“ wie „nach Glinsky“) erweist sich immer niedriger, der Gehalt der niedrigsiedenden Fraktionen — kleiner, der hochsiedenden — größer als die berechneten. Als Beispiel will ich die Daten der Destillation „nach Glinsky“ für das Gemisch gleicher Gewichtsteile von Benzin I. und II. Sorte anführen:

[1]) Dasselbe bezieht sich natürlich auch auf die Destillation mit anderen Dephlegmatoren.

[2]) Holde: Petroleum 8, 1126; Chemiker-Zeit. 1913, 414 u. 611.

[3]) Petroleum 3, 1128.

	I	II	I + II	Berechnet
Siedebeginn	30°	52°	35°	41°
	abdestilliert %			
bis 60°	19,7	—	6,3	9,9
66 „ 70°	13,0	0,3	6,0	6,6
70 „ 80°	18,7	0,3	11,9	9,5
80 „ 90°	20,3	2,2	14,7	11,3
90 „ 100°	20,2	22,7	25,0	21,4
100 „ 110°	7,7	50,7	18,6	20,2
110 „ 120°		14,0	7,7	7,0
120 „ 130°		4,7	5,3	2,4
Rückstand über 130°		4,7	3,6	2,4

Die Temperatur des Siedebeginns eines Erdöls wird natürlich um so niedriger liegen, je reicher es an an und für sich leicht siedenden Stoffen ist, und da solche Stoffe meist auch spezifisch leichter als die ihnen homologen schwer siedenden sind, so fangen im allgemeinen die spezifisch leichten Erdöle eines und desselben Gebiets bei niedrigeren Temperaturen als die schweren zu sieden an. Zieht man aber Erdöle verschiedener Gebiete zum Vergleich, so tritt eine solche Abhängigkeit nur beim großen Abstand von spezifischen Gewichten hervor; denn wie wir oben gesehen haben, sind z. B. die Kohlenwasserstoffe der Naphthengruppe bedeutend schwerer als die gleich hochsiedenden Grenzkohlenwasserstoffe; oder, vice versa: Naphthene sieden bei niedrigerer Temperatur als Grenzkohlenwasserstoffe vom gleichen spezifischen Gewicht; ein naphthenreiches Erdöl wird also im allgemeinen einen niedrigeren Siedebeginn zeigen als ein gleich schweres Erdöl des paraffinischen Typus. Der Parallelismus zwischen spezifischen Gewichten und Temperaturen des Siedebeginns wird sehr oft auch durch verschiedenen Grad der Verwitterung der Erdöle gestört, denn ein Verlust durch Verdampfung von wenigen Prozenten leichtflüchtiger Bestandteile kann den Siedebeginn stark erhöhen, ohne sich auch am spezifischen Gewicht bedeutend zu äußern. Im allgemeinen läßt es sich daher nur sagen, daß Erdöle mit spezifischem Gewicht unter 0,900 bei Temperaturen unter 100° (meist zwischen 50 und 100°), Erdöle schwerer als 0,900 über 100° zu sieden beginnen, wobei aber auch diese sehr weit gefaßte Regel auf Ausnahmen stößt.

Die Verdampfung von Erdölen und Erdöldestillaten beginnt natürlich, wie auch die jeder anderen Flüssigkeit, bei Temperaturen weit unter dem Siedepunkt. So hat z. B. ein sogenanntes Vaselinöl, vom Siedepunkt etwa 200°, nach zehntägigem Stehen in offener flacher Schale (Höhe der Ölschicht = 5 mm) schon bei Zimmertemperatur 0,46%, ein Maschinenöl, vom Siedepunkte über 300°, unter denselben Bedingungen bis 0,0138% vom Gewicht verloren. Interessant ist auch der folgende von Mabery[1]) beschriebene Versuch: ein pennsylvanisches Rohöl vom spez. Gew. 0,815, das bei der Destillation bis 300° 42% Rückstand hinterließ, wurde in einer flachen Schale einen Monat lang einem starken Luftzug bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt; das spezifische Gewicht war auf 0,862 gestiegen und der Rückstand

[1]) Americ. Journ. of chem. 1905, 276.

betrug nur 33,33%, war also kleiner als nach einer bis 300° getriebenen Destillation! Einen sehr interessanten und lehrreichen Fall der Verdunstung im scheinbar geschlossenen Raume beschrieb seinerzeit Nawratil[1]): ein galizisches Rohöl vom spez. Gew. 0,800, enthaltend 9,3% bis 100° siedenden Benzins, zeigte nach Versand in einem eichenen Faß das spez. Gew. 0,853 und enthielt nur noch 0,5% bis 100° siedende Anteile; bei demselben Öl war übrigens schon nach zweistündigem Stehen in einem weiten offenen Bottich das spezifische Gewicht von 0,800 auf 0,815 gestiegen.

Die Intensität der Verdampfung (oder, wie man sich oft ausdrückt, der „Verwitterung") der Erdöle und Erdölprodukte wird von einer ganzen Reihe von Bedingungen beeinflußt; als solche sind zu nennen: mehr oder weniger guter Verschluß des Raumes, in welchem die Flüssigkeit aufbewahrt wird; die Temperatur, und zwar nicht nur die Lufttemperatur, sondern auch die einseitige direkte Erwärmung des Aufbewahrungsraumes durch die Sonne: dadurch werden nämlich Konvektionsströme im Öl hervorgerufen, welche die Verdampfung verstärken; ferner der Wind, welcher unausgesetzt die sich bildenden Dämpfe fortreißt und dadurch die Bildung immer neuer hervorruft; die Höhe der Flüssigkeitsschicht im Reservoir: je kleiner sie ist, um so kleiner auch die absolute Menge des verdampften Öls, aber um so größer die relative, d. h. in Prozenten des Gesamtöls; endlich der Abstand der freien Flüssigkeitsoberfläche im Aufbewahrungsraume von dem oberen Rand des letzteren, d. h. die Länge des Weges, den die Dämpfe bis zu ihrem Ausgang ins Freie durchmachen müssen: nach Stephans Versuchen ist die Verdampfungsgeschwindigkeit bei sonst gleichen Bedingungen dieser Entfernung umgekehrt proportional. Die Mannigfaltigkeit dieser beeinflussenden Faktoren macht es unmöglich, irgendwelche allgemeine Zahlen für die Verluste beim Verdampfen der Naphthaprodukte während des Aufbewahrens oder Transportes festzustellen. Nur als ungefähr orientierende Daten will ich folgende Zahlen aus der Fabrikpraxis der Gesellschaft Gebr. Nobel anführen: das Öl von Balachany gibt, nach einjährigem Aufbewahren in gedeckter Grube, bei der Destillation anstatt ursprünglicher 3,5 nur etwa 2% Gasolin, d. h. verliert etwa 1,5% von seinem Gewicht; Kerosin verliert in geschlossenen Reservoirs zur Sommerzeit (in Baku) etwa ½% monatlich; Benzin zweiter Sorte bis etwa 2% und mehr. In weniger heißem Klima ist die Verwitterung der Naphthaprodukte selbstverständlich viel geringer und für das Mittelrußland kann man im großen und ganzen etwa 1% für Kerosin und etwa 4% für Benzin pro Jahr rechnen[2]). Die Verwitterung der Erdölprodukte wird natürlich von Steigerung ihres spezifischen Gewichtes, ihrer Viskosität, Entflammung usw. begleitet, denn am stärksten verdampfen die flüchtigsten

[1]) Dingl. Journ. 246, 423.

[2]) Nach Wiggins (U. S. Bureau Mines Bul. Nr. 20) verdampfen die Gasolinfraktionen aus dem Erdöl etwa zweimal langsamer als das entsprechende frei gemachte Gasolin. Durch Vermischen mit schweren viskosen Ölen geht die Verdampfbarkeit noch mehr zurück.

und leichtesten Bestandteile. Der Grad dieser Veränderungen hängt außer dem Verwitterungsprozeß auch von der Verdampfungsgeschwindigkeit ab: je schneller dieser Prozeß vor sich geht, um so mehr hochsiedender, schwerer Bestandteile verdampft zusammen mit den leichten, flüchtigen. Um diese Abhängigkeit zu illustrieren, mag folgender Versuch dienen: ein und dasselbe Benzin (spez. Gew. 0,7451, Siedepunkt nach Engler 70°; bis 90° destillieren 20,6% ab) wurde der Verdampfung unterworfen: a) in einer Schale auf Wasserbad während 45 Minuten; b) in einer ebensolchen Schale bei Zimmertemperatur während 24 Stunden; c) in einem hohen Zylinder während 34 Tage, wobei in allen drei Fällen der Verdampfungsverlust derselbe war, — bis etwa 22%. Die Beschaffenheit der Rückstände ward nun folgende:

	a	b	c
spez. Gew.	0,7495	0,7512	0,7510
Siedepunkt.	80,5°	83,5°	83,5°
Gehalt an der bis 90° siedenden Fraktionen	7,7	2,4	2,7

Wir sehen somit, daß bei schneller Verdampfung mehr flüchtiger, leichter Bestandteile im Benzin geblieben, d. h. mehr schwerer verdampft war als bei langsamer.

Die Veränderung in den Eigenschaften des Erdöls bei seiner Verwitterung kann durch folgende Zahlen illustriert werden, die für ein leichtes Balachanyöl bei langsamer Verdampfung bei Zimmertemperatur gewonnen wurden:

	ursprünglich	nach Verlust von 10%
spez. Gew.	0,8578	0,8687
$E^{\circ}20$	2,00	3,36
$E^{\circ}50$	1,42	1,64
Flammpunkt Br. .	40°	89°
„ M. P. .	32°	66°

Somit war hier die Verwitterung um 1% von Steigerung des spez. Gew. um 0,0011 begleitet, des $E^{\circ}20$ um 0,136, des Flammpunkts nach Br. um 4,9°, nach M. P. um 3,4°. Nahe Zahlen erhielt auch Harder (im Laboratorium der Gebr. Nobel in Baku) für Balachanysches Erdöl vom spez. Gew. 0,8748: die Steigerung des spez. Gew. betrug bei ihm 0,0012 bis 0,0014 pro 1% Verwitterung; größere Zahlen, 0,0015 bis 0,0020, ergab das Bibi-Eibatsche Öl vom spez. Gew. 0,8688; kleinere das Surachanysche vom spez. Gew. 0,834[1]).

[1]) In der Literatur wiederholen sich noch die alten Daten von Paniew bezüglich der Erdölverwitterung in den Erdgruben: in einer offenen stieg das spezifische Gewicht nach 4 Tagen, bei Temperatur von 20°, von 0,8769 auf 0,8869, der Flammpunkt von 32° auf 49°, nach 8 Tagen das spezifische Gewicht auf 0,9013, Flammpunkt auf 83°; in geschlossener Grube stieg das spezifische Gewicht eines anderen Erdöls nach 4 Tagen von 0,8639 auf 0,8820, Flammpunkt von 13° auf 40°, nach 8 Tagen das spezifische Gewicht auf 0,8820, Flammpunkt auf 70°. Diese Zahlen kommen mir sehr übertrieben vor, denn z. B. das Steigen des spezifischen Gewichts von 0,8639 auf 0,8820 würde Harders und meinen Resultaten zufolge einem Verlust von etwa 17% Öl in 4 Tagen entsprechen, was bei einer geschlossenen Grube ganz unwahrscheinlich ist. Wir müssen daher annehmen, daß Paniew es nicht mit mittleren Proben zu tun hatte, sondern nur die oberen Ölschichten untersuchte, in welchen das

Ich will noch die Beobachtungen von Maystrovic[1]) erwähnen, die sich auf die Verdampfung sowohl in Laboratoriumsgefäßen, wie im Fabrikreservoir beziehen; er fand, daß die Verwitterung des Kerosins um 0,113% seines Gewichts den Flammpunkt um 0,5° erhöht. Interessant ist auch die Beobachtung Guchmanns[2]) an einem Kerosindestillat, welches, um seinen Flammpunkt zu erhöhen, während 24 Stunden bei 60 bis 70° mit Luft durchgeblasen wurde: der Flammpunkt stieg dabei von 24° auf 30°, das spezifische Gewicht aber nur um 0,0005 (leider ist der Prozentsatz des Kerosinverlustes nicht angegeben).

Flammpunkt und Explosivität. Im engen Zusammenhang mit Siedebeginn stehen sog. Flammpunkte und Entzündungspunkte. Unter Flammpunkt versteht man diejenige Temperatur, bei der ein Öl so intensiv verdampft, daß seine Dämpfe in einem nach Vereinbarung dimensionierten, offenen, oder geschlossenen und in bestimmten Zeitintervallen gelüfteten Gefäß ein explosives Gemisch mit der Luft bilden und daher beim Annähern einer kleinen Flamme verpuffen. Der Entzündungspunkt stellt diejenige Temperatur vor, bei der die Intensität der Verdampfung so stark ist, daß auch das Öl selbst beim Annähern einer Flamme zu brennen anfängt. Beide diese Konstanten, besonders die erstere, spielen in der Erdöltechnik eine große Rolle, indem sie sowohl den Grad der Feuergefährlichkeit bestimmen, wie auch indirekt zu manchen anderen Eigenschaften des gegebenen Produkts in Beziehung stehen. Die Entflammung stellt nichts anderes vor als eine Explosion in Miniatur. Deshalb finde ich es für nützlich, hier die wichtigsten Daten mitzuteilen, die in der Literatur über die Explosionsfähigkeit der Erdölprodukte oder einzelner Kohlenwasserstoffe zu finden waren.

Es ist schon längst bekannt, daß brennbare Gase oder Dämpfe mit Luft explosive Gemische bilden können, welche beim Annähern einer Flamme, oder beim Durchschlag eines starken elektrischen Funkers usw. eine Explosion hervorrufen. Es ist aber auch bekannt, daß solche explosive Gemische mit Luft nicht bei jedem Gehalt an brennbarem Gas entstehen: Gemische, welche zu arm oder zu reich an diesen Gasen sind, geben keine Explosionen. Erstere nicht, weil der vorhandene Überschuß an Luft die Wärme verschlingt, welche durch die Verbrennung des Gases am Entzündungsort entwickelt wird. Gemische wieder, die an brennbarem Gas zu reich sind, explodieren nicht, weil sie zu wenig Sauerstoff enthalten, um genug energische Initialzündung zustande zu bringen. Auf diese Weise, wenn man über Explosionsgemische spricht, muß man zwischen sog. unteren und oberen Explosionsgrenzen unterscheiden; die erstere bedeutet den minimalen, die zweite den maximalen Gehalt (gewöhnlich in Volumprozenten) an brennbarem Gas oder Dampf, bei dem eine Explosion noch möglich ist.

---

spezifische Gewicht und der Flammpunkt, infolge der langsamen Diffusion, bedeutend höher erscheinen können als in den tiefer liegenden Schichten.

[1]) Chemiker-Zeit. 29, 1282. [2]) Bakuer Trudi 1894, Nr. 6.

Nach neueren Untersuchungen Thorntons[1]) wird die untere Explosionsgrenze der Gemische von Kohlenwasserstoffen mit Luft durch folgende Formel ausgedrückt: $m + (2n - 1)$, wo m das Kohlenwasserstoffmolekül bedeutet, n die Atomzahl des Sauerstoffes, die für vollkommene Verbrennung dieses Moleküls nötig ist; z. B. für Pentan berechnet sich nach dieser Formel auf 1 Volumen Kohlenwasserstoffdampfes 15 Volumen Sauerstoff (denn die vollkommene Verbrennung von C_5H_{12} verlangt 8 O_2 = 16 O), d. h. 75 Volumina Luft; somit liegt die untere Explosionsgrenze von Pentanmischung mit Luft bei $\frac{1}{76}$ = 1,35% (nach Volumen) Pentandämpfe. Die obere Explosionsgrenze entspricht nach Thornton ungefähr dem doppelten Volumen Kohlenwasserstoffdämpfe gegen den, bei welchem die vollkommene Verbrennung noch möglich ist; d. h. für Pentan, welches zu seiner vollkommenen Verbrennung das achtfache Volumen Sauerstoff verlangt, muß die obere Explosionsgrenze ungefähr beim Verhältnis 1 Volumen Pentandämpfe zu 4 Volumen Sauerstoff = 20 Volumen Luft, d. h. beim Gehalt von $\frac{1}{21}$ = 4,76% Pentan liegen. Folgende Tabelle gibt Zahlen an, die nach Thorntons Formel für einige Kohlenwasserstoffe berechnet bzw. durch direkten Versuch gefunden worden waren:

	untere Grenze		obere Grenze	
	berechnet %	gefunden %	berechnet %	gefunden %
CH_4	6,25	5,6	12,5	14,8
C_2H_6	3,2	3,1	7,9	10,7
C_3H_8	2,17	2,17	5,55	7,35
C_4H_{10}	1,65	1,55	4,35	5,7
C_5H_{12}	1,35	1,35	3,57	4,5

Aus diesen Zahlen sehen wir, daß in der Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe (und wahrscheinlich auch in anderen homologen Reihen) sowohl die untere, als auch die obere Explosionsgrenze beim Übergang von niederen Homologen zu höheren fällt; zugleich vermindert sich auch die Entfernung zwischen den beiden Grenzen, d. h. verengt sich das Explosionsgebiet der Gemische. Analoge Resultate erhielten auch andere Forscher. Ich will noch einige Zahlen anführen, welche sich unmittelbar auf Erdölprodukte beziehen:

	untere Grenze %	obere Grenze %
Galizisches Gasolin spez. Gew. 0,622[2])	2,9	8,1
Benzin mit Siedepunkt bis 105°[3])	2,4	4,9

Übrigens müssen wir bemerken, daß alle diese Zahlen nicht streng genommen werden können, denn die Explosionsgrenzen hängen, außer der Natur des brennbaren Gases, noch von vielen anderen Arbeitsbedingungen ab. So z. B. wurde die angeführte Zahl 2,4% für die

[1]) Philosoph. Mag. 1917, 53, 190.
[2]) Biluchowski und Lahocinski: Petroleum 9, 605.
[3]) Eitner: Journ. f. Gasbel. 1902, 1.

untere Explosionsgrenze von Benzin in einer Explosionsbürette von 1,9 cm im Durchmesser erhalten; als aber der Versuch im Zylinder von 6,7 cm im Durchmesser wiederholt wurde, entstand die Explosion schon bei 1,1% Benzindämpfe. Bei der Bestimmung der Explosionsgrenze von Benzindämpfen (Siedepunkt 50 bis 140°) in Hempellscher Bürette von 100 ccm, haben Burrell und Boyd[1]) folgendes festgestellt: die untere Explosionsgrenze war 1,9 bis 2%, die obere 5,7 bis 5,3% in dem Falle, wenn der Explosionsfunken am oberen Ende der Bürette durchschlug; wurde aber am Boden der Bürette gefunkt, so explodierte das Gemisch schon bei 1,4 bis 1,5% Benzin. Wurde andererseits ein Gefäß von etwa 3 l genommen, so erweiterten sich die Explosionsgrenzen desselben Benzins zu 1,4 bis 1,5% bzw. 6,0 bis 6,4%. Die Explosionsgrenzen lassen sich auch durch starke Funken erweitern[2]). Auch wurde gefunden, daß die untere Explosionsgrenze bei Temperatursteigerung fällt: beim Vorwärmen des Gemisches auf 400° erhielten Burrell und Boyd mit demselben Benzin Explosionen schon bei 1,02 bis 1,22% Benzindämpfe. Schließlich scheinen fremde Beimengungen die Explosivität beeinflussen zu können; so z. B. fanden Biluchowsky und Lahocinski (l. c.) die untere Grenze für reines Methan gleich 3,7%, während das Naturgas, welches ebenfalls größtenteils aus Methan bestand, erst beim Gehalt von 7,55% CH_4 im Luftgemisch explodierte[3]).

Bei der Bestimmung des Flammpunktes der Erdölprodukte haben wir es gewöhnlich mit der unteren Explosionsgrenze zu tun, denn die meisten haben bei Zimmertemperatur einen ungenügenden Dampfdruck, um ein Explosionsgemisch zu bilden, und um eine Entflammung zu erzeugen muß man das Produkt erwärmen (eine Ausnahme bilden, wie wir gleich sehen werden, nur Benzine). Für die Bestimmung des Flammpunktes sind eine ganze Reihe von Verfahren und Apparaten vorgeschlagen worden, die man in zwei große Gruppen einteilen kann: mit offenem bzw. geschlossenem Gefäß. Als Typus für das erstere kann der Brenkensche Apparat dienen („Fmp. nach Br."), welcher in Rußland allgemeine Anwendung gefunden hat; für die Bestimmung des Flammpunktes im geschlossenen Gefäß sind am meisten verbreitet die Apparate von Abel in der Modifikation von Pensky für niedere Flammpunkte (Kerosin) und der Apparat von Martens-Pensky für die höheren.

Bei der Bestimmung im geschlossenen Gefäß erhält man den Flammpunkt immer früher als im offenen; selbstverständlich, weil im ersten Falle die brennbaren Dämpfe im Gefäß bleiben und sich ansammeln, während sie im zweiten in die umgebende Atmosphäre diffundieren. Diese einfache Überlegung erklärt auch, weshalb es so wichtig ist, bei

---

[1]) Journ. of ind. eng. chem. 1915, 414.

[2]) Wheeler und Morgan: Chem. soc. trans. 1921, 119, 239.

[3]) Nähere Angaben über die Explosivität von Erdölprodukten, Explosionsgeschwindigkeit usw. siehe Terres und Plenze: Journ. f. Gasbel. 1914, 990ff.; Hofsäss: ib. 1915, 73; Fenring; Engineering 1916, 238; Burrell und Robertson: Journ. of ind. eng. chem. 1915, 426.

der Bestimmung des Flammpunktes im geschlossenen Gefäß mit dem Öffnen des Verschlusses bei ganz genauer Temperatur zu beginnen, und auch weiter für jedesmaliges Öffnen und Prüfen die einmal festgesetzten Zeitintervalle genau einzuhalten, sowie überhaupt, weshalb man alle festgesetzten Bedingungen beim Versuch streng befolgen muß. In der Tat, wenn man den Verschluß zu früh, zu oft oder zu andauernd öffnet, wird den Öldämpfen die Möglichkeit geboten, in größeren Mengen nach außen zu diffundieren, noch bevor die Temperatur für die Entflammung erreicht ist, und letztere wird dann erst bei höherer Temperatur stattfinden. Von Wichtigkeit ist auch die Geschwindigkeit des Erwärmens; ist sie zu groß, so verdampfen, neben den flüchtigeren Bestandteilen, aus der Gesamtmasse des Öles auch die schwereren; das Gasgemisch im Versuchsgefäß erreicht schon bei niedrigerer Temperatur den für Explosion nötigen Sättigungsgrad und der Flammpunkt wird bei niedrigerer Temperatur als bei langsamer Erwärmung stattfinden. So z. B. war der Flammpunkt eines Kerosin nach Abel-Pensky gleich 39,4° gefunden, wenn der Versuch 30′ dauerte, fiel aber auf 34,4° als die Versuchszeit auf 15′ abgekürzt worden war. Auch wenn die Größe der Zündflamme die normale übertrifft, erhält man den Flammpunkt bei zu niedriger Temperatur, und umgekehrt. Schließlich kann die geringste Spur Feuchtigkeit die Entzündung des Öles erschweren, d. h. einen zu hohen Flammpunkt ergeben; ein größerer Wassergehalt aber kann die Flammpunktbestimmung ganz unmöglich machen[1]).

Wie eben gesagt, erhält man im geschlossenen Gefäß immer einen niedrigeren Flammpunkt, als im offenen. Diese Differenz ist um so größer, je höher einerseits die Temperatur des Flammpunktes und andererseits, je weniger gleichartig das gegebene Produkt ist, d. h. aus je weiter auseinanderliegenden Fraktionen es besteht. Folgende Tabelle gibt diese Verhältnisse wieder[2]):

	Martens-Pensky	Brenken	Differenz
Pyronaphtha[3]) . . .	106	115	9
Solaröl	148	160	12
Maschinenöl	196	212	16
Zylinderöl	215	236	21
Erdöl	30	46	16
Masut	96	119	23

Hat bei der Destillation des Mineralöles eine Zersetzung stattgefunden, begleitet von der Bildung leichtflüchtiger Zersetzungsprodukte, so nimmt die Differenz zwischen M.-P. und Br. stark zu; deshalb erscheint eine anormal große Differenz (z. B. 25 bis 30°, manchmal sogar 50 bis 60° für Maschinenöldestillat) als ein untrügliches Zeichen einer schlecht geführten Destillation. Ebenso kann eine ganz geringe

[1]) Vgl. Allen and Crossfield: Techn. Paper No. 49, Bureau of Mines.

[2]) Natürlich können diese Zahlen, obgleich sie Durchschnittszahlen aus mehreren Versuchen vorstellen, nicht auf große Genauigkeit prätendieren, denn die Flammpunkte der Ölprodukte schwanken in Grenzen von 10 bis 15°.

[3]) = schweres Kerosin.

Beimischung irgendeines leichtflüchtigen Produktes zu einem Öl mit hohem Flammpunkt, obwohl sie auf die Entflammung im offenen Gefäß beinahe gar keinen Einfluß ausübt, im geschlossenen den Flammpunkt bedeutend heruntersetzen: im ersten Falle zerstreuen sich die leichtflüchtigen Dämpfe in der Luft noch bevor sie sich in einer zur Bildung vom explosiven Gemisch ausreichenden Menge angesammelt haben; im zweiten, wo die Dämpfe im Prüfgefäß bleiben, kann sich ein explosives Gemisch auch noch dann bilden, wenn die Menge dieser Dämpfe nur sehr klein ist. So z. B. fand Schwarz[1]), daß der Flammpunkt nach M.-P. bei einem Zylinderöl durch Hinzufügen von nur $^1/_{60}$% Benzin (Siedepunkt 100 bis 140°) von 277 bis 278° auf 254°, durch Hinzufügen aber von $^1/_{10}$%, sogar auf 182° gefallen war. Andererseits hat man gefunden, daß die Verengung der Fraktionen, aus welchen bei der Destillation das gegebene Produkt zusammengesetzt wird, merklich die Differenz zwischen den Flammpunkten nach M.-P. und Br. verringert; deshalb ist diese Differenz in den Produkten der sog. „sekundären" Destillation geringer, als in den „primären" Destillaten, sie beträgt manchmal nur ein paar Grad.

Der Flammpunkt steht natürlich in engem Zusammenhange mit dem Siedebeginn und liegt für Öle (bei Bestimmung im offenen Gefäß) gewöhnlich um etwa 40 bis 50° niedriger, als der Siedebeginn nach Glinsky[2]). Da wir andererseits aber wissen, daß der Siedebeginn der Öle im allgemeinen desto höher ist, je schwerer und dicker das Öl, so kann man als allgemeine Regel sagen, daß je leichter ein Öl, desto niedriger sein Flammpunkt. Diese Regel aber, wie auch manche ähnliche, stößt nicht selten auf Ausnahmen. Welch unerwarteten Tatsachen man hier manchmal begegnet, zeigt z. B. die Beobachtung Langobardis[3]) an zwei argentinischen Erdölen, von denen das eine mit spez. Gew. 0,9088 einen Flammpunkt von 85° ergab, während ein anderes, viel schwereres, vom spez. Gew. 0,957, schon bei 40° entflammte.

Beim Vermischen zweier oder einiger verschiedener Produkte erweist sich der Flammpunkt des Gemisches immer niedriger als derjenige, der nach der einfachen Mischungsregel berechnet wird; die Flammpunktskurven sowohl nach M.-P., wie nach Br. für Gemische zweier Flüssigkeiten haben die Gestalt von Hyperbeln, die gegen den Anfang der Ordinaten konvex sind und desto mehr von den theoretischen Graden abweichen, je weiter voneinander die Flammpunkte der reinen Komponenten liegen; die leichte Komponente setzt somit den Flammpunkt der schweren Komponente bedeutend herunter, wäh-

---

[1]) Mitt. a. d. Materialprüfungsamte 1909, 19.

[2]) Für reine Kohlenwasserstoffe haben Ormandy und Craven (Journ. inst. petr. technol. 1922, 145) gefunden, daß der Flammpunkt (im geschlossenen Gefäß) der Siedetemperatur (beide in absoluten Werten ausgedrückt) etwa proportional ist, nämlich Flammpunkt = etwa 0,736 × Siedepunkt für die untere, und etwa 0,800 × Siedepunkt für die obere Grenze. Bei ihrem Flammpunkte haben alle Kohlenwasserstoffe fast denselben Dampfdruck — etwa 12 mm Hg (für die untere Grenze).

[3]) Chemiker-Zeit. 1910, 1150.

rend umgekehrt, die schwere Komponente den Flammpunkt der leichten nur wenig erhöht[1]).

Wie schon oben erwähnt, haben wir es bei der Bestimmung des Flammpunktes der meisten Erdölprodukte mit der unteren Explosionsgrenze zu tun. Bei der Bestimmung verschiedener Benzinfraktionen im Apparat Abel-Pensky, wobei das Versuchsgefäß aus dem Luft-Wasserbad herausgenommen und in eine Kältemischung eingesetzt wurde, bekam Holde Zahlen, die bedeutend unter 0° lagen (z. B. für die Fraktion Siedepunkt 50 bis 60° unterhalb −58°, für die Fraktion Siedepunkt 60 bis 70° −39°, für die Fraktion Siedepunkt 80 bis 100° −22°). Aber bei +20° gibt, wie Strache[2]) gezeigt hat, das leichte Benzin im Apparat Abel-Pensky keine Entflammung. Wenn man nun, angefangen von dieser Temperatur, das Benzin abkühlt, d. h. nicht zu höheren Temperaturen, wie es sonst bei der Bestimmung von Flammpunkt geschieht, sondern zu niederen übergeht, so erscheint der Flammpunkt, je nach der Sorte Benzin, zwischen +10 und −5°: das ist eben der Flammpunkt, welcher der oberen Explosionsgrenze entspricht. Diesen Umstand muß man besonders im Auge behalten bei der Bestimmung des Flammpunktes von Benzinen nach dem Verfahren Beilsteins oder ähnlichen, wo man leicht die obere und untere Entflammungsgrenze verwechseln kann. Das Verfahren Beilsteins besteht darin, daß man durch das sich in einem offenen kupfernen Probierglas befindliche Benzin Luft durchbläst; an der Öffnung des Probierglases läßt man elektrische Funken schlagen, die in dem Moment, wenn der Flammpunkt erreicht ist, eine leichte Explosion zustande bringen. Da der ganze Versuch bei Abkühlung geführt wird, so erhält man gewöhnlich den „unteren" Flammpunkt, der z. B. beim bakinischen Benzin erster Sorte ungefähr bei −18° liegt. Als ich aber, unter denselben Bedingungen, diesen Versuch mit einem leichteren und an niedrigsiedenden Fraktionen reicheren Benzin anstellte (sog. Aviationsbenzin aus dem Ferganschen Naphtha), so erhielt ich keinen Flammpunkt weder bei −18°, noch bei höheren Temperaturen. Augenscheinlich war in diesem Falle, dank dem Reichtum des Benzins an leichtsiedenden Fraktionen, bei −18° die obere Explosionsgrenze schon überschritten; und in der Tat, als ich aus dem Benzin etwa 10% der niedrigsiedenden Fraktionen abdestillierte, erhielt ich mit dem Rückstand den Flammpunkt bei −18°, das Destillat aber ergab keinen Flammpunkt weder bei −18°, noch bei −20°[3]).

Was die sog. Entzündungstemperatur betrifft, d. h. diejenige Temperatur, bei welcher nicht nur das Dampfgemisch sich entzündet, sondern auch das Öl selbst zu brennen anfängt, so liegt sie ungefähr um 30° höher als der Flammpunkt nach Brenken; bei den Produkten

---

[1]) Vgl. Sherman, Gray und Hammerschlag, Journ. of ind. eng. chem. 1909, 12. [2]) Petroleum 11, 526.

[3]) Ähnlicherweise gibt auch Reinders an (Journ. of soc. chem. ind. 1921, A 336), daß die mit den Dämpfen von Leichtbenzin oberhalb 0° gesättigte Luft nicht explosiv ist, wohl aber die mit den zwischen 100 bis 200° siedenden Fraktionen gesättigte.

mit niedrigem Flammpunkt ist diese Differenz geringer, bei den höheren etwas größer.

Erstarrung. Die Temperatur der Erstarrung (sog. Cold-Test) hat eine große Bedeutung sowohl für die Erdöle selbst (ein leicht erstarrendes Rohöl kann in der Kälte nicht gepumpt werden), wie auch für die meisten Erdölprodukte. In den meisten Fällen steht die Erstarrungstemperatur des Erdöls und seiner Destillate in engstem Zusammenhange mit dem Paraffingehalt des Rohöls; paraffinreiche Erdöle können schon bei gewöhnlicher Temperatur zu salbenartigen Massen erstarren und ergeben auch Destillate mit schlechtem Cold-Test. Die Kältebeständigkeit — besonders die der Schmierölfraktionen — scheint aber auch von anderen, noch nicht immer genauer bekannten Faktoren abhängen zu können. So z. B. werden aus dem Bibi-Eybater Rohöl, das 0,75 bis 1% Paraffin enthält, Schmieröle mit ganz bedeutend niedrigerem Cold-Test erhalten, als aus dem Balachanyschen, dessen Paraffingehalt nur 0,5 bis 0,6% beträgt.

Die folgende kleine Tabelle zeigt die Erstarrungstemperaturen einiger Produkte aus Balachanyschem Erdöl[1]):

Benzin	bei	−80° ganz flüssig.
Kerosin 0,825. . .	„	−80° etwas dick, aber noch flüssig.
Pyronaphth 0,860 .	„	−80° erstarrt.
Solaröl 0,88 . . .	„	−64° „
Spindelöl 0,90 . .	„	−35° „
Maschinenöl . . .	„	−13 bis −10 erstarrt.
Zylinderöl	„	+1 bis +4 erstarrt.

5. Innere Beschaffenheit.

Wie wir gesehen haben, bestehen die meisten Erdöle wesentlich aus Kohlenwasserstoffen, denen aber stets verschiedene andere Körper beigemengt sind. Die wichtigste Stelle unter diesen, nicht zu Kohlenwasserstoffen gehörenden Bestandteilen der Erdöle nehmen sog. asphaltartige und harzige Körper ein. Ihre chemische Natur ist bereits besprochen worden; hier will ich nur einiges über den physikalischen Zustand, in dem sich diese Stoffe in den Erdölen befinden könnten, sagen.

Von verschiedenen Seiten ist die Meinung ausgesprochen worden, daß man es hier mit kolloidalen Lösungen zu tun hätte. Nun ist der Begriff der kolloidalen Lösung durch die Forschungen der letzten Jahrzehnte etwas wankend und verschwommen geworden, da, wie Wo. Ostwald hervorhebt, „stetige Übergänge einerseits zwischen kolloiden und kristalloiden Systemen, andererseits zwischen kolloiden und grob heterogenen Systemen, wie z. B. Suspensionen, existieren". Man ist daher wohl gezwungen, auf die Schärfe der Definition zu verzichten. Will man aber, von den Übergangsfällen absehend, sich nur an typisch kolloidale Lösungen halten, so wird man wohl folgende zwei Eigenschaften, als für solche Lösungen am meisten charakteri-

[1]) Über die Erstarrungstemperatur paraffinhaltiger Produkte s. folgendes Kapitel.

stisch, hervorheben können: ultramikroskopische Inhomogenität und eine, sich selbst bei gleichbleibender Konzentration betätigende Fähigkeit zu Zustandsänderungen (Koagulation, Ausflockung u. dgl.). Sollten also Erdöle als kolloidale Lösungen von Asphalt- und Harzstoffen aufgefaßt werden, so müssen in ihnen diese beiden Eigenschaften nachgewiesen werden können.

In beiden Richtungen ist bisher leider noch sehr wenig getan worden. Auf Rakusins Veranlassung hin hat Zsigmondy[1]) einige Erdöle und ein Bakuer Ölgoudron (d. h. einen Destillationsrückstand nach dem Abtreiben der Schmierölfraktionen) ultramikroskopisch untersucht und darin allerdings ultramikroskopische Teilchen (sog. Submikronen) gefunden; die Zahl derselben war aber, selbst in den Lösungen des Ölgoudrons, sehr gering und unwesentlich im Vergleich zur außerordentlich kräftigen Fluoreszenz der Lösungen. Sehr spärliche Submikronen (1 bis 10 im Gesichtsfelde) haben Schneider und Just[2]) an einem „gelben Mineralöl" beobachten können. Ebenso konnte Holde[3]) in rötlichgelben Maschinenmineralölen, sowie in Benzollösungen von dunklen Eisenbahnölen nur Fluoreszenzlichtkegel beobachten, einzelne ultramikroskopische Teilchen waren aber darin nicht zu unterscheiden. Ähnliche negative Resultate erhielt Zsigmondy, als er verschiedene Erdöle der Prüfung mit dem Lichtkegel und Nicolprisma nach Tyndall unterzog.

Gehen wir zur zweiten charakteristischen Eigenschaft der Kolloidlösungen — der Fähigkeit der Zustandsänderung — über, so finden wir ebensowenig positive Beweise zur Beantwortung der Frage über die innere Beschaffenheit der Erdöle. Als Ausflockung der kolloidal gelösten Asphaltstoffe betrachtet Schulz die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure bei der Raffination; wir werden aber später sehen, wie wenig begründet diese Ansicht ist. Holde (l. c.) beobachtete, daß beim genügend großen Alkoholzusatz zu Benzollösungen von dunklen asphalthaltigen Mineralölen in der makroskopisch noch völlig klar durchsichtigen Flüssigkeit unter Ultramikroskop Submikronen erscheinen; da in der ursprünglichen Benzollösung im Ultramikroskop keine einzelnen Teilchen zu sehen waren, so muß durch Zusatz von Alkohol eine Zusammenballung der Asphaltmoleküle zu größeren Komplexen stattgefunden haben. Diese Beobachtung beweist aber natürlich nicht die kolloide Natur der ursprünglichen Erdöllösung, sondern eben nur, daß die mit Alkohol versetzte Lösung kolloidal geworden ist.

Beim Zusatz größerer Mengen Amylalkohol, Petroläther u. dgl. zu Erdölen werden Asphalt- und Harzstoffe im festen oder halbfesten Zustande ausgefällt; da diese Stoffe in Benzin schwer oder ganz unlöslich sind, so betrachtet man oft diesen Prozeß als eine irreversible Fällung, was die kolloide Natur der Asphalterdöllösung beweisen soll. Demgegenüber ist zu bemerken, daß erstens aus der Nichtlöslichkeit der gefällten Asphalte in Benzin noch nicht geschlossen werden darf,

---

[1]) Rakusin: Polarimetrie der Erdöle, S. 125.
[2]) Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie 1905, 402. [3]) Kolloid-Zeitschr. 1908, 274.

daß sie sich auch im Muttererdöl nicht wieder auflösen würden, was meines Wissens bisher noch nicht untersucht worden ist; dann aber sind die zur Fällung nötigen Mengen Alkohol u. dgl. so groß, daß von einer typischen Koagulation oder Ausflockung, als Gegensatz zu einer auch bei nichtkolloiden Stoffen möglichen Fällung, schwerlich die Rede sein kann. Anders wäre es, wenn man die Erdölasphaltstoffe auch mit kleinen Mengen z. B. Schwermetallsalze zur Ausflockung bringen könnte. Day[1]) behauptet allerdings, mittels verschiedener Elektrolyte Ausflockungen von kolloidal gelösten Asphaltstoffen aus Erdölen bewirkt zu haben; diese Behauptung ist aber ganz flüchtig, ohne jeden weiteren Beleg gemacht worden und bedarf einer näheren Bestätigung[2]). Bei der Behandlung eines Rohöls aus Balachany mit einer ätherischen Lösung von Sublimat konnte ich keine Spur einer Fällung von Asphaltstoffen nachweisen. Auch hat Schulz (l. c.) keine Ausscheidungen bei Behandlung von Kerosindestillat mit gesättigter Chlorzinklösung beobachtet.

Fast noch gar nicht untersucht bleiben im Gebiete des Erdöls die für die Charakteristik der kolloidalen Lösungen so wichtige Erscheinungen der Diffusion, Osmose und Kataphorese. In der Literatur findet man Hinweise auf äußerst langsame Diffusion der schweren Mineralöle, was auch ganz richtig ist. So z. B. geht die Vermischung zweier schweren Erdöle oder Mazute in einem Behälter sehr langsam vor sich, und die Trennung in verschiedene Schichten kann in Ermangelung einer guten Rührung lange Zeit erhalten bleiben; dank der langsamen Diffusion können auch beim Verdampfen des Erdöls die höheren Schichten sich schwerer, als die tiefer liegenden erweisen. Aber in Anbetracht der hohen Viskosität der Mineralöle kann man natürlich nicht a priori entscheiden, wodurch hier die langsame Diffusion bedingt wird — ob durch den kolloiden Charakter gewisser Erdölbestandteile oder den großen Widerstand des Mediums. Einige vorläufige von mir angestellte Versuche sprechen eher zugunsten der zweiten Annahme: wenn man ein schweres Mineralöl mit Benzin verdünnt und somit die Viskosität des Mediums heruntergesetzt hat, so geht die Diffusion des Öles gar nicht sehr langsam vor sich. Ähnlicherweise dialysieren mit Benzin verdünnte schwere Mineralöle durch Membranen, z. B. durch künstliches Pergament. Was die Kataphorese betrifft, so verfügen wir über eine Angabe von Brooks und Bacon (Journ. ind. eng. Chem. 1914, 623), die beim Durchschicken durch ein mit Kerosin verdünntes Mineralöl eines Gleichstromes von 30000 Volt gar keine Übertragung von Harzstoffen u. dgl. konstatieren vermochten. Es muß noch auf einige Argumente hingewiesen werden, welche zugunsten der kolloiden Beschaffenheit der Erdöle angeführt werden, wie mir aber scheint — zu Unrecht. Solche Beweise erblickt z. B. Ubbelohde (Engler-Höfers Erdöl I, 109) in der Fluoreszenz der

[1]) Journ. of ind. eng. Chem. 1909, 449.

[2]) Es ist auch nicht zu vergessen, daß eine Fällung auf Zusatz mancher Schwermetallsalze (z. B. $HgBr_2$) durch Bildung unlöslicher Doppelverbindungen, z. B. mit schwefelreichen Asphalten, zustande kommen kann.

Erdöle, in ihrer leichten Adsorbierbarkeit durch poröse Media, sowie in ihren anormal hohen Kompressibilitätskoeffizienten. Nun steht weder Fluoreszenz, noch Adsorbierbarkeit in irgend welchem Kausalzusammenhange mit kolloidaler Beschaffenheit; es ist eine große Zahl kristallinischer Substanzen bekannt, die stark fluoreszieren, und anderer, die sich sehr gut adsorbieren lassen. Aber auch anormal hohe Kompressibilitätskoeffizienten, die nach De Metz (Journ. Russ. Ph.-Ch. Ges. 1902, 505) für vegetabilische und Mineralöle charakteristisch sind (z. B. für das Paraffinöl ist von ihm $K = 62{,}7 \cdot 10^6$ gefunden worden, während für Wasser K nur $47{,}4 \cdot 10^6$ beträgt), sind für die kolloide Natur der ersteren nicht beweisend, da z. B. Kompressibilitätskoeffizient von Benzol sogar noch höher, nämlich gleich $90 \cdot 10^6$ ist.

Als Stützen der Annahme von der kolloidalen Natur und der Inhomogenität der Erdöle führt Rakusin seine Versuche über das Zentrifugieren[1]) und Filtration[2]) der Erdöle an. Ein, wie Rakusin es nennt, hochkarbonisiertes Rohöl aus Grosny wies nach zweistündigem Zentrifugieren (etwa 3000 Touren pro Min.) folgende Änderungen der Eigenschaften auf:

	vor dem Zentrifugieren	nach dem Zentrifugieren
Färbung	kaffeebraun	
Dichroismus	deutlich	
Spez. Gewicht	0,8791	0,8768
Karbonisationskonstante	$^3/_{32}$ %	$^1/_8$ %

Noch bedeutender waren die Eigenschaftsänderungen eines Rohöls aus Ramany nach der Filtration durch sog. Chamberlandsche Kerze:

	vor der Filtration	nach der Filtration
Färbung	blaugrün	
Dichroismus	stark	deutlich
Spez. Gewicht	0,8575	0,8404
Karbonisationskonstante	$1^7/_8$ %	$2^1/_2$ %

Diese an und für sich interessanten Versuche können aber für die Beantwortung der Frage, ob Erdöle kolloidale Lösungen seien, kaum ein großes Gewicht haben. Denn einerseits, was das Zentrifugieren betrifft, so war es Lobry de Bruyn und van Calcar schon vor Rakusin gelungen, durch Anwendung von Zentrifugalkraft in verschiedenen echten Salzlösungen bedeutende Konzentrationsänderungen hervorzurufen und bei einer gesättigten Glaubersalzlösung einen beträchtlichen Teil des Salzes sogar zur Kristallisation zu bringen. Andererseits ist es durch nichts erwiesen, daß wir es im zweiten Versuche Rakusins mit Filtrationswirkung und nicht viel eher mit der später zu besprechenden Adsorption zu tun haben; ist aber das letztere der Fall, so weiß man, daß auch nichtkolloid gelöste Stoffe sehr leicht adsorbiert werden können. Es ist aber sehr wenig wahrscheinlich, daß die unter Mikroskop ganz unsichtbaren Asphaltteilchen der Erdöle durch die Poren der Chamberlandschen Kerze rein mechanisch zurückgehalten werden. Es wäre sehr interessant, die Filtration der

[1]) l. c. S. 176. [2]) l. c. S. 174.

Erdöle mittels sog. Ultrafilter, unter Berücksichtigung der möglichen Adsorptionserscheinungen, näher zu untersuchen.

Nach allem Gesagten wird man zugeben müssen, daß wir bisher so gut wie gar kein experimentelles Material zur Beantwortung der Frage über die innere Beschaffenheit der Erdöle als kolloider oder nichtkolloider Lösungen besitzen. Sieht man sich aber die aus den Erdölen ausgeschiedenen festen und halbfesten Asphalt- und Harzstoffe näher an, wie sie ausgesprochen amorph sind, wie sie, mit kleinen Mengen Mineralöl zusammengemischt, diese in sich ganz homogen aufnehmen und dabei allmählich erweichen usw., so wird man nicht zögern, diese Asphaltstoffe für kolloid zu erklären. Der scheinbare Widerspruch läßt sich hier aufhellen, wenn wir uns auf den besonders von v. Weimarn entwickelten Standpunkt stellen, daß man nicht kolloide und nichtkolloide Stoffe, sondern kolloide und nichtkolloide Zustände zu unterscheiden hat, und daß die allgemein als kolloid bezeichneten Stoffe sich von den kristalloiden nur durch die Leichtigkeit des Überganges in den kolloidalen Zustand unterscheiden. Ob aber ein Stoff kolloide oder nichtkolloide Lösungen bildet, hängt von verschiedenen Umständen, u. a. auch von der Konzentration der Lösung, sowie von der Natur des Lösungsmittels ab; im allgemeinen ist mit steigender Verdünnung eine Zunahme des sog. Dispersitätsgrades, d. h. ein Übergang vom kolloiden in den molekulardispersen Zustand zu erwarten. Wenn man bisher im Ultramikroskop keine optische Inhomogenität in Erdölen und Erdöldestillaten feststellen konnte, so liegt dies möglicherweise daran, daß man nicht Erdöle selbst, sondern ihre Lösungen untersuchte; eine direkte Beobachtung von Rohölen, besonders der asphaltreichen, kann aber ganz andere Bilder zeigen. Und noch wahrscheinlicher ist es, daß bei der Destillation der Erdöle die ursprünglich molekulardispersen Asphaltstoffe in dem Maße, als sie sich in dem Rückstande anreichern, zu größeren Molekülkomplexen zusammentreten und kolloidale Lösungen bilden. Ein Übergang aus nichtkolloidem in kolloiden Zustand ist auch durch Zusatz von kleinen Mengen solcher Mittel möglich, die in größeren Mengen eine Fällung der Asphaltstoffe hervorrufen; ein solches Beispiel für eine Benzollösung haben wir im Versuche Holdes angetroffen; auf derselben Erscheinung des Überganges aus nichtkolloidem in kolloiden Zustand ist auch ein interessantes Verfahren von Diamand basiert, der fand, daß man zur Ausscheidung von Asphaltstoffen aus Mineralölen mit viel geringeren Mengen Amylalkohol oder Benzin, als sonst dazu nötig ist, auskommt, falls man das Öl gleichzeitig zentrifugiert.

Ebenso wie für Harzstoffe ist auch für feste Paraffinkohlenwasserstoffe die Frage noch nicht endgültig gelöst, in welchem Zustande sie sich im Erdöl und in Erdölprodukten befinden. Viele Autoren sind zu der Ansicht geneigt, daß nicht nur im Öl selbst, sondern auch in seinen Destillaten, wenn nicht das ganze, so doch ein Teil von dem Paraffin sich in Kolloidallösung befindet. Zugunsten dieser Ansicht führt man z. B. die Beobachtung Holdes an (l. c.), daß das rumänische paraffinhaltige Kerosin unter Ultramikroskop zahlreiche glänzende Sub-

mikronen zeigt, welche im bakinischen paraffinfreien Kerosin fehlen. Kurnakow[1]) beschreibt eine andere sehr interessante Erscheinung, welche ebenfalls auf die Kolloidalstruktur des Paraffins in Mineralölen hinweisen soll; er hat nämlich, zusammen mit seinen Mitarbeitern, gefunden, daß die Temperaturviskositätskurven der Mineralöle beim Abkühlen schon bei Temperaturen um 2 bis 5° oberhalb des Gefrierpunkts einen starken Sprung nach oben zeigen; außerdem besitzt bei dieser Temperatur die innere Reibung nicht, wie bei höheren Temperaturen, einen konstanten Wert, sondern nimmt mit der Zeit zu. Da analoge Erscheinungen schon früher von Levites beim Abkühlen von Gelatinelösungen und dergleichen während der Gelatinierung beobachtet worden waren, so erklärt Kurnakow die eben beschriebene Erscheinung in den Ölen durch eine ähnliche Koagulation des kolloid gelösten Paraffins. Daß hier wirklich Paraffin die entscheidende Rolle spielt, folgt daraus, daß je größer sein Gehalt im Öl, desto höher die Temperatur, bei welcher das letztere sich verdickt und „koaguliert"; deshalb koagulieren die amerikanischen Öle, die paraffinreicher sind, als die bakinischen, bei höherer Temperatur; andererseits steigt die Temperatur der Verdickung der bakinischen Öle, wenn man ihnen Paraffin hinzufügt.

Indessen, was Holdes Beobachtung betrifft, muß man bemerken, daß dasselbe ultramikroskopische Bild, wie im rumänischen Kerosin, von ihm auch in konzentrierten Lösungen von kristallinischem Paraffin im Benzol beobachtet worden ist. Da aus Benzollösungen, sei es durch Verdampfung, sei durch Abkühlung, das Paraffin in Form von makroskopischen Kristallen sich ausscheidet und da das Paraffin, welches beim Abkühlen aus den Erdöldestillaten ausfällt, auch kristallinisch ist, so weiß ich nicht, ob man auf Grund der Beobachtungen Holdes den Schluß ziehen darf, daß das sich im Kerosin befindliche Paraffin kolloidal ist. Das von Holde beobachtete ultramikroskopische Bild läßt sich, glaube ich, damit erklären, daß man im rumänischen Kerosin äußerst kleine Paraffinkristalle vor sich hat, Kristalle, die, dank ihrer Winzigkeit und unbedeutender Differenz in spezifischen Gewichten, in der Flüssigkeit sehr lange Zeit im suspendierten Zustande schweben bleiben; für diese Annahme spricht auch die von Holde erwähnte Helligkeit der von ihm beobachteten „Submikronen", eine Helligkeit, welche besonders in Betracht der kleinen Differenz in den Lichtbrechungskoeffizienten von Kerosin und Paraffin auf die relativ sehr bedeutende Größe dieser Teilchen hinweist. Da das durchschnittliche Molekulargewicht des Paraffins, welches in der Kerosinfraktion enthalten ist, nicht 400 erreicht, so müssen die Komplexe, welche im ultramikroskopischen Felde das helle Leuchten hervorrufen können, aus einer großen Anzahl einfacher Moleküle bestehen, und es ist sehr unwahrscheinlich, daß solche Komplexe nicht schon dieselbe regelmäßige Struktur besitzen, wie die beim Abkühlen sich ausscheidenden sichtbaren Paraffinkristalle.

[1]) Privatmitteilung.

Was die von Kurnakow beschriebene Erscheinung betrifft, so ist auch hier die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die Koagulation durch Ausscheidung äußerst kleiner Paraffinkristalle hervorgerufen wird. Das Verhältnis des Paraffins zu Ölen unterscheidet sich in einem wesentlichen Punkt von dem Verhältnis der Gelatine u. dgl. zum Wasser, auf welches sich Kurnakow bezieht, und zwar: das Paraffin ist nicht imstande das Öl in sich aufzunehmen und darin aufzuschwellen. Wenig Analogie mit der gegebenen Erscheinung bietet auch die Bildung von kolloidalen Gallerten aus solchen kristallinischen Salzen, wie schwefelsaures Barium u. dgl.; solche Fälle können nur unter Beobachtung ganz bestimmter Bedingungen realisiert werden; die erhaltenen Gallerten sind nicht stabil und beim längeren Stehen erfahren sie leicht eine irreversible Umwandlung in kristallinischen Zustand. In den Ölen dagegen kann die Koagulation ohne irgendwelche besondere Vorsichtsmaßregeln erreicht werden und ist vollkommen reversibel. Mir scheint deshalb, daß die Erscheinung der „Koagulation" der Öle, die Kurnakow beschreibt, auf einer ähnlichen Ausscheidung des Paraffins in feinkristallinischer Form beruht, wie jene nun zu besprechenden Veränderungen im spezifischen Gewicht, Viskosität und Gefrierpunkt, welche in paraffinhaltigen Ölen und Ölprodukten beobachtet werden, wenn man sie vorher anwärmt und dann bis zur Zimmertemperatur abkühlt. Solche Veränderungen können in zwei diametral entgegengesetzten Richtungen vor sich gehen.

Einerseits, wie Holde gefunden hat, nehmen in solchen Produkten, wie Maschinenöl, der Gefrierpunkt und die Viskosität nach vorhergehender Erwärmung zu. Andererseits aber fällt der Gefrierpunkt der paraffinhaltigen Rohöle und Masute nach dem Vorwärmen. Der Grund für dies verschiedene Verhalten der sonst nahen Produkte liegt, glaube ich, in dem verschiedenen Gehalt einerseits an Paraffin, andererseits an Harzen. In der Tat finden wir[1]), daß je nach absolutem und relativem Gehalt an genannten Stoffen ein und dasselbe Erdölprodukt nach dem Vorwärmen und Abkühlen bald eine Zunahme, bald eine Erniedrigung des Gefrierpunktes, der Viskosität und des spezifischen Gewichts aufweisen kann. Ja, es kommt auch etwas Mittleres vor: Erhöhung des Gefrierpunktes usw., falls die Flüssigkeit beim Abkühlen durchgemischt wurde und Erniedrigung, falls das Abkühlen im Ruhestande geschah. Ersterer Fall wird an Produkten beobachtet, die verhältnismäßig arm an Paraffin und reich an Harz u. dgl. hochmolekulären viskosen Stoffen sind. Mikroskopische Untersuchung (am besten im polarisierten Licht), hat gezeigt, daß in solchen Ölen das Paraffin, welches ursprünglich in Form von zahlreichen kleinen Kristallen enthalten war, nachdem es beim Anwärmen geschmolzen und aufgelöst worden, beim Abkühlen nicht wieder auskristallisiert, sondern im Zustande der Übersättigung gelöst bleibt; seine Kristallisation wird hier durch harzige u. dgl. Stoffe ebenso zurückgehalten, wie z. B. die Kristallisation des Zuckers in der Melasse. Da die Gegenwart von Paraffin-

[1]) Petroleum 19, Nr. 5.

kristallen die Viskosität des Öles erhöht und sein Gefrieren erleichtert, und der Übergang von Paraffin aus festem Zustande in den flüssigen (sei es Schmelzen oder Auflösen) von bedeutender Ausdehnung begleitet wird, so wird das Verhalten solcher Produkte bei Vorwärmung leicht erklärlich. Wie bedeutend hier der Einfluß der Vorwärmung sein kann, sieht man aus folgendem Beispiel des Tschelekener Erdöls mit 3,1% Paraffin und 11,2% Harzstoffen:

	ursprünglich	nach Vorwärmen und Abkühlen
$D_{15°}$	0,86719	0,86685
$E_{20°}$	Schwankt bei Wiederholung zwischen 15,1 bis 6,98	4,26
gefriert bei . .	+ 10°	+ 5°
fließt frei bei . .	+ 15°	+ 10°

Bei Produkten, die reich an Paraffin, aber nicht sehr reich an Harzen sind, wie auch bei den paraffin- und harzarmen Ölen (wie z. B. Maschinenöl) übt das Vorwärmen einen entgegengesetzten Einfluß aus, d. h. hat Erhöhung des Gefrierpunktes, der Viskosität und des spezifischen Gewichtes zur Folge; eine Erhöhung, die besonders bedeutend ist, wenn das Öl im bewegten Zustande abgekühlt wird; so ergab z. B. der Ssurachanische Masut mit 3,8% Paraffingehalt und 8,2% Harzen folgende Zahlen:

	ursprünglich	nach Vorwärmen und Abkühlen im Ruhezustand	in Bewegung
$d_{15°}$	0,89245	0,89318	0,89349
$E_{20°}$	20,7—21,4	35,6	42,8
gefriert bei . .	+ 15°	+ 18°	+ 18°
fließt frei bei . .	+ 18°	+ 20°	+ 20°

Nach Vorwärmen und Abkühlen sieht man unter dem Mikroskop Paraffinkristalle, die viel feiner und dementsprechend viel zahlreicher sind als ursprünglich; besonders bemerkbar ist es an dem Masut, welches im bewegten Zustande abgekühlt wurde: es ist auch verständlich, denn die Bewegung beschleunigt jeden Kristallisationsprozeß, wobei die Bildung kleiner Kristalle begünstigt wird. Diese Veränderung in der Struktur des Masuts erklärt die hier beobachtete Erhöhung der Viskosität und des Gefrierpunktes. Das Steigen des spezifischen Gewichtes kann ich mir noch nicht erklären, da die Gesamtmenge des nichtaufgelösten festen Paraffins nach dem Vorwärmen und Abkühlen sich nicht vermehrt haben sollte. Vielleicht haben wir es hier mit dem Übergang einer kristallinischen Paraffinform in eine andere mit größerem spezifischen Gewicht zu tun, ähnlich der Umwandlung, die Peczalski vor kurzem beschrieben hat.

Schließlich ist, bei gewissem Verhältnis des Gehalts von Paraffin und Harzen, auch solcher Fall möglich, daß Paraffin, nachdem es sich beim Anwärmen aufgelöst hat, in der Lösung zurückgehalten wird, falls das Abkühlen bis zur Zimmertemperatur im Ruhezustande geschieht, sich jedoch in Form von feineren und zahlreicheren Kristallen ausscheidet, wenn der Kristallisationsprozeß durch Umrühren beschleunigt wird: d. h. beim Abkühlen im Ruhezustande fallen Gefrierpunkt,

Viskosität und spezifisches Gewicht, beim Abkühlen in Bewegung steigen sie. Als Beispiel kann hier ein anderes Rohöl von Tcheleken dienen, mit größerem Paraffingehalt als das erstere (4,2 %), aber auch viel reicher an Harzstoffen (16,7 %):

	ursprünglich	nach Vorwärmen und Abkühlen a) im Ruhestand	b) in Bewegung
$d_{15°}$	0,88490	0,88434	0,88668
$E_{20°}$	8,72	5,81	12,4
$E_{30°}$	3,90	3,68	4,08
gefriert bei . .	+ 15°	+ 10°	+ 18°
fließt frei bei . .	+ 18°	+ 15°	+ 20°

Unter dem Mikroskop zeigt die Probe a keine Paraffinkristalle; im Gegenteil, in der Probe b sieht man feinere und zahlreichere Kristalle, als im ursprünglichen Rohöle.

Die beschriebenen Veränderungen der physikalischen Eigenschaften der paraffinhaltigen Öle und anderer Produkte verschwinden allmählich beim längeren Stehen bei Zimmertemperatur, und das Produkt strebt seinem ursprünglichen Zustande zurück. So wurde z. B. gefunden, daß das erste von den beiden oben erwähnten Rohölen von Tcheleken, welches ursprünglich Viskosität $E_{20} = 6{,}88 - 15{,}1$ und unmittelbar nach Vorwärmen und Abkühlen $E_{20} = 4{,}26$ besaß, nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur $E_{20} = 4{,}86$, und nach 20 Tagen $E_{20} = 5{,}98$ zeigte. Andererseits zeigte die Viskosität des Ssurachanischen Masuts, welche nach dem Vorwärmen und Abkühlen in Bewegung von $E_{20} = 21$ bis $E_{20} = 42{,}8$ stieg, nach dreitägigem Stehen eine Abnahme auf $E_{20} = 36{,}6$, nach 20 Tagen auf $E_{20} = 30{,}0$. Im ersten Falle wird das Steigen der Viskosität beim Aufbewahren des angewärmten Öles bei gewöhnlicher Temperatur dadurch hervorgerufen, daß das in übersättigte Lösung übergegangene Paraffin allmählich, wie das Mikroskop zeigt, wieder auskristallisiert. Die Abnahme der Viskosität im Ssurachanischen Masut muß man dagegen, wie es scheint, damit erklären, daß die zahlreichen feinen Kristalle allmählich zu größeren Aggregaten zusammentreten.

Sehr interessant ist es, daß auch die Dauer des Erhitzens und die Temperatur, bis zu welcher erhitzt worden war, einen großen Einfluß auf die Viskosität und Gefrierpunkt von paraffinhaltigen Produkten ausüben; diese Verhältnisse sind ziemlich kompliziert und müssen noch näher untersucht werden.

Zum Schluß noch ein paar Worte über die von mir beobachteten interessanten Veränderungen an Maschinenölen, in welchen Zinkseifen der Naphthensäuren aufgelöst worden waren. Die Viskosität solcher Lösungen nimmt beim Erwärmen bei 50° ab (z. B. von $E_{50} = 13{,}3$ nach zehnstündigem Erwärmen auf $E_{50} = 8{,}76$); wenn man sie aber bei 100° erwärmt, nimmt im Gegenteil die Viskosität zu (z. B. ursprünglich $E_{100} = 7{,}76$; nach 9 Stunden bei 100°: $E_{100} = 9{,}9$; nach weiteren 10 Stunden 10,2). Über die Ursache dieser Veränderungen kann ich vorläufig nichts Bestimmtes sagen.

8. Löslichkeit und Lösungsvermögen.

Sowohl Erdöle selbst, wie auch ihre Destillate und Rückstände sind in Wasser nur sehr wenig löslich; immerhin werden diesem durch Schütteln mit Erdölprodukten der eigenartige Naphthageruch und Geschmack erteilt, und mit Permanganat läßt sich dann im Wasser die Anwesenheit von gelöster organischer Substanz nachweisen [1]). In Äthylalkohol, selbst absolutem, lösen sich Erdöle nicht vollständig, sondern geben nur ihre leichteren Bestandteile ab. Viel besser als in Äthyl-, lösen sich Erdöle in Amylalkohol auf, worin — bei genügender Menge — nur die Asphaltstoffe ungelöst bleiben. Mit Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. dergl. sind die meisten Erdöle und alle ihre Destillate in jedem Verhältnis mischbar.

Gegen Lösungsmittel, in denen ihre Löslichkeit beschränkt ist, verhalten sich verschiedene Erdöle verschieden; im allgemeinen sind die an aromatischen Kohlenwasserstoffen reichen (wie z. B. die rumänischen) bedeutend leichter löslich, als die aus Grenzkohlenwasserstoffen bestehenden, wie das pennsylvanische; die naphthenreichen Erdöle des Bakutypus scheinen in der Mitte zu stehen. Andererseits ist die Löslichkeit der niederen Fraktionen stets größer als die der höheren, und der Unterschied in der Löslichkeit verschiedener Erdöle wird beim Übergang zu höheren Destillaten immer größer. Alle diese Verhältnisse lassen sich z. B. durch folgende von Chercheffsky für gleich schwere Fraktionen verschiedener Erdöle zusammengestellte Tabelle gut illustrieren.

Herkunft des Erdöls	Spez. Gew. der Fraktion	Siedet° °C	Löslichkeitsindex nach Riche u. Halphen [2])	Kritische Lösungst° in Äthylalkohol [3]) °C	Trübungstemp. in Essigsäureanhydrid [4]) °C
Amerikanisches (wohl pennsylvanisches)	0,780	191	93	50	78,5
	0,800	227	117	68,5	91
	0,820	266	154	87	104,5
Russisches . . .	0,780	158,5	75	36	66
	0,800	182	85	47,5	72
	0,820	219,5	91	60	79,5
Rumänisches . .	0,780	153	73	bei gew. T° klar	53
	0,800	179	79,5	30	57
	0,820	207,5	90,5	42	63,5
Galizisches . . .	0,780	166	74	31	60
	0,800	202	94	53	75,5
	0,820	242	125,5	72,5	89,5

[1]) Die niederen Erdölfraktionen scheinen übrigens in Wasser nicht ganz so schwer löslich zu sein: für Ligroin vom spez. Gewicht 0,6646 fand Herz (Berichte 1898, 2669) eine Löslichkeit von 0,227 g in 100 g Wasser.

[2]) Zahl der Kubikzentimeter eines Gemisches gleicher Volumina von Chloroform und Äthylalkohol (93°), die zur Auflösung von 100 ccm Destillat nötig sind.

[3]) Temperatur, bei der ein Gemisch gleicher Volumina von Destillat und 96,5-grädigem Äthylalkohol, nachdem es durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr klar gemacht wurde, sich beim Abkühlen wieder trübt.

[4]) Temperatur, bei der ein bis zum Klarwerden in offenem Rohr erhitztes Gemisch gleicher Volumina von Destillat und Essigsäureanhydrid sich beim Abkühlen wieder trübt.

Auf Grund der Löslichkeit einzelner Fraktionen in verschiedenen Lösungsmitteln läßt sich daher oft die Charakterisierung eines Erdöls und Feststellung seines Ursprungs, sowie die Unterscheidung von Braun- und Steinkohlenteerölen und dergleichen ausführen[1]).

Das Lösungsvermögen der Erdöle und Erdölprodukte für andere Flüssigkeiten ist, wie auch von vornherein zu erwarten, um so kleiner, je weniger die Öle ihrerseits in den betreffenden Flüssigkeiten sich lösen lassen. Immerhin ist selbst Wasser in Mineralölen nicht ganz unlöslich; und ist die Löslichkeit von Wasser in Erdölprodukten nur sehr gering, so kann sie doch in einigen Spezialfällen, nämlich für sog. Transformatorenöle, praktisch von großer Bedeutung sein, da schon Spuren von Feuchtigkeit genügen, um die sog. Durchschlagsfestigkeit eines Öles gegen elektrische Spannungen ganz bedeutend herabzudrücken. Mit der Temperatur nimmt diese Löslichkeit zu[2]), so daß ein Öl, das im warmen Zustande ganz durchsichtig und blank aussieht, sich beim Abkühlen durch Ausscheidung von Wasser trüben kann[3]). Trotz ihres geringen Lösungsvermögens für Wasser sind Mineralöle, besonders im warmen Zustande, sehr hygroskopisch; ein warmes, gut entwässertes Öl wird beim Stehenlassen an feuchter Luft beim Abkühlen fast immer trübe; es nimmt nämlich aus der Luft etwas Feuchtigkeit auf und scheidet sie beim Abkühlen wieder aus. Es ist wahrscheinlich, daß das Lösungsvermögen der Öle für Wasser und ihre Hygroskopizität mit dem Gehalt an unausgewaschen gebliebenen Seifen steigt.

In der Reihe verschiedener Fraktionen eines und desselben Erdöls scheint das Lösungsvermögen für Wasser, Alkohol und dergleichen von niederen zu den höheren zu fallen; so hat Herz (l. c.) gefunden, daß 1 Liter Ligroin vom spez. Gewicht 0,6646 bei 22° 3,35 ccm(?) Wasser auflöst, während die Löslichkeit von Wasser im Kerosin nach Groschuff (Zeitschr. f. Elektrochem. 1911, 348) bei 18° nur 0,005%, im Paraffinöl (spez. Gewicht 0,88) — nur 0,003% beträgt. Interessant ist es, daß nach Groschuff die Löslichkeit von Wasser im Transformatoröl etwa 3—5mal größer ist als im Kerosin; wodurch dieser Unterschied bedingt wird, ist nicht aufgeklärt worden; möglicherweise — durch die Harzstoffe, welche, wenn auch in kleiner Proportion, selbst in gut gereinigten Transformatorölen enthalten sind, in gut gereinigtem Kerosin aber ganz fehlen.

Ganz bedeutend ist das Lösungsvermögen der Erdöle und ihrer Derivate für manche Gase, in erster Linie natürlich für gasförmige

---

[1]) Über die Löslichkeit von Erdölprodukten in Methylsulfat s. Valenta: Chemiker-Zeit. 1906, 571 und Graefe: Chem. Rev. 1907, 112. Schwer löslich, im Gegensatz zu den aromatischen und ungesättigten, sind Naphthene, und noch mehr die Grenzkohlenwasserstoffe, auch in Anilin (vgl. z. B. Chavanne u. Simon: C. R. CLXVIII 1111), Phenol, Eisessig usw.

[2]) Nach Groschuff bei Erhöhung der t° von 18° bis 94° auf das 20-fache; nach Clifford (Chemiker-Zeit. 1922, 1154) lösen 100 g Benzin bei 25° — 0,0110 g, bei 37°,5 — 0,0175 g Wasser auf.

[3]) Die Trübung beim Abkühlen eines Mineralöls kann auch durch Ausscheidung von Paraffin oder unausgewaschenen Seifen stammen; Wasser scheidet sich aber in mikroskopischen runden Tröpfchen, Paraffin und Seifen in Flocken aus.

Kohlenwasserstoffe. Frisches Erdöl, so wie es aus der Erdtiefe kommt, enthält fast immer Gase in sich gelöst, und mit sogenannten Erdölfontänen strömen gewöhnlich auch gewaltige Mengen Gas mit. Aus 1 Liter leichten Erdöles von Tegernsee hat z. B. Kraemer[1]) durch längeres Kochen am Rückflußkühler etwa 5 Liter Gase der Methanreihe ausgeschieden. Aus pennsylvanischen Erdölen hat Ronald[2]) ziemlich bedeutende Mengen Äthan, Propan und Butan gewonnen. Markownikow und Ogloblin[3]) haben das Lösungsvermögen von verschiedenen Destillaten des kaukasischen Erdöles für das gasförmige Isobutylen untersucht und gefunden, daß sowohl Kerosin, wie auch höher siedende Fraktionen (z. B. Maschinenöl vom spez. Gewicht 0,906) ungefähr das 220fache ihres Volumens von diesem Gas bei gewöhnlicher Temperatur absorbieren[4]). Die Ausscheidung des gelösten Gases durch Erwärmung geschieht zuerst ganz leicht, wird aber zum Schluß stark verlangsamt, und die letzten Reste Butylen in den Versuchen von Markownikow und Ogloblin konnten erst durch Erhitzen des Öles bis 280° verjagt werden. Niedrigere Kohlenwasserstoffe als Butylen lassen sich natürlich in Erdölen in kleinerem Umfange lösen[5]) und mit größerer Leichtigkeit durch Erwärmen wieder austreiben.

Das Erdöl hat eine gewisse Lösungsfähigkeit auch für anorganische Gase. Quantitative Bestimmungen darüber für russisches Kerosin haben Gniewosz und Walfisz[6]) ausgeführt und folgende Werte gefunden:

Absorptionskoeffizient bei	20°	10°	Wasser bei 20°
H	0,0582	0,0652	0,0193
N	0,117	0,135	0,0140
O	0,202	0,229	0,0284
N_2O	2,11	2,49	0,670
CO_2	1,17	1,31	0,901
CO	0,123	0,134	0,0231

Ganz merkwürdig ist der Umstand, daß alle diese Gase, selbst Kohlensäure, im Kerosin leichter — und zum Teil sogar um ein Vielfaches leichter — löslich sind als im Wasser[7]); da es sich hier um gereinigtes, d. h. von ungesättigten Verbindungen weitgehend befreites Kerosin handelt, so ist die Bildung von Additionsverbindungen mit den Gasen ausgeschlossen, und man hat es wohl mit einfacher Absorption zu tun. Eine sehr hohe Lösungsfähigkeit zeigen Mineralöle auch gegenüber dem Schwefeldioxyd; gewisse schwere Mineralöle nehmen in sich, nach Guiselin (Mat. Grasses 1913, 3144) bis 25% SO_2 von ihrem

[1]) Gewerbefl. 1885, 278. [2]) Journ. of the Americ. chem. soc. [2] 3, 58.
[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1883.
[4]) Dagegen nimmt das Lösungsvermögen der Destillate für CH_4 mit ihrem Mol-Gewicht ab: 1 g Petroläther löst bei 20° und 1 Atm. Druck 1,34 ccm CH_4 auf, Benzinfraktion 65—100°: 0,84 ccm, Fraktion 100—150°: 0,66 ccm; Kerosin: 0,56; Paraffinöl: 0,44 ccm (F. Fischer u. Zerbe: Brennstoffchemie 1923, 17).
[5]) Russisches Kerosin löst in sich bei 10° C nur 0,144 Vol. CH_4 und 0,164 Vol. C_2H_4, bei 20° 0,131 Vol. CH_4, bzw. 0,142 Vol. C_2H_4 auf; merkwürdigerweise erweist sich somit die Löslichkeit von Äthylen im Kerosin kleiner als im Wasser, da dieses bei 20° 0,149 Vol. C_2H_4 in sich aufnehmen kann (Gniewosz und Walfisz). [6]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 1889, 70.
[7]) Ähnliches hat auch Jost für einzelne Kohlenwasserstoffe konstatiert.

eigenen Gewicht auf, also etwa 10 mal mehr als Wasser! Ziemlich leicht löslich in Mineralölen sind auch Chlorwasserstoff (Rostomian: Neft. Djelo 1910, N. 23) und Ammoniak. Unter Lichteinwirkung steigt die Aufnahmefähigkeit der Mineralöle für anorganische Gase noch mehr, wie es Ostrejko an Rohölen und verschiedenen Erdöldestillaten beobachtet hat (s. o.); in diesem Falle hat man es aber wahrscheinlich auch mit chemischer Wirkung zu tun, was schon daraus hervorgeht, daß die Absorptionsfähigkeit eines Destillates für Sauerstoff, Stickstoff und derglelchen, nach der Reinigung des Destillates mit Schwefelsäure, d. h. nach Ausscheidung von ungesättigten, zur Addition befähigten Verbindungen, abnimmt. Ganz merkwürdig sind die von Charitschkow[1]) untersuchten Löslichkeitsverhältnisse von Ammoniak in Kerosin. 1 Volumen gereinigten und sorgfältig neutralisierten Kerosins absorbierte bei 22° C 0,4982 Volumen NH_3, bei 0° dagegen nur 0,4162; eine mit einem bei 22° mit NH_3 gesättigten Kerosin gefüllte und fest zugekorkte Flasche wurde daher in einer Eismischung infolge Ammoniakgasentwicklung zur Explosion gebracht. Bei 105° löste das Kerosin noch 0,208 Volumen NH_3 in sich auf.

Sehr interessant ist auch die verhältnismäßig große Aufnahmefähigkeit der Erdöle und Erdölprodukte für sog. Emanationen der radioaktiven Elemente; nach Versuchen von Himstedt und Klaus[2]) wird die Emanation des Thoriums durch Kerosin etwa 5 mal, die des Radiums 20 mal mehr absorbiert als durch Wasser; infolgedessen ist an verschiedenen frischen Rohölen eine starke Radioaktivität nachgewiesen worden[3]).

Die Erdöle und Erdöldestillate, besonders diejenigen, die an aromatischen Kohlenwasserstoffen reich sind, sind gute Lösungsmittel für die meisten Fette und Öle und lassen sich mit vielen Ölen sogar in jeder Proportion mischen. Die Löslichkeit nimmt aber mit wachsendem Gehalt der pflanzlichen Öle an Oxysäuren ab; stark oxydierte (sog. „geblasene") Rüböle, Sonnenblumenöle und dergleichen sind daher in Mineralölen viel schwerer löslich, als ursprüngliche, von Oxysäuren freie Öle; noch schwerer löslich ist das Rizinusöl, welches bekanntlich wesentlich aus dem Glyzerid der hydroxylhaltigen Rizinolsäure besteht. Ziemlich gut ist auch das Lösungsvermögen der Mineralöle für Schwefel, Jod, viele Harze usw.; merkwürdig ist die Löslichkeit in den hochsiedenden Erdölfraktionen des sonst in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslichen Indigo.

Das Lösungsvermögen der Erdöle für Metalloxyde wurde von Engler und Kneis[4]) untersucht. Bei gewöhnlicher Temperatur erwies sich dieses Vermögen als sehr schwach: in einer flachen Schale, mit zerkleinerten Metallen (Blei, Kupfer, Zink, Zinn und Magnesium) zusammengemischt und der Luft ausgesetzt, hat das amerikanische Erdöl nach 1 Monat keine nachweisbaren Mengen, nach 4 Monaten nur Spuren

---

[1]) Trudi Bakuer Techn. Ges. 1893, Nr. 5. [2]) Physik. Zeitschr. 5, 210; 6, 820.
[3]) Himstedt, l. c.; Hurmuzescu: Chem. Zentralbl. 1908, 1, 1852; Burton: Physik. Zeitschr. 1904, 511. [4]) Dinglers Journ. 263, 193.

von Blei und Kupfer gelöst; größer war das Lösungsvermögen der höheren Fraktionen desselben Erdöls: während die bis 230° siedende Fraktion unter diesen Umständen nach 4 Monaten noch keine bestimmbaren Mengen Metall in sich aufnahm, löste die 230 bis 300° Fraktion 0,0026%, und der über 300° gebliebene Rest sogar 0,0244% Blei. Beim Erwärmen wird der Angriff der Metalle durch Erdöl und besonders durch seine höheren Fraktionen bedeutend stärker; nach 14tägigem Durchleiten von Luft bei 130 bis 150° hat die über 300° siedende Fraktion 6,493% Blei als Oxyd und 0,324% metallisches Blei aufgelöst. Bei weiterem Erhitzen wächst das Lösungsvermögen des Öles noch weiter, erreicht aber dann merkwürdigerweise ein Maximum und ist z. B. bei 300° etwa 4mal schwächer als bei 200°. Engler ist geneigt diese Erscheinung durch Zwischenbildung von Ozon zu erklären, das bei Temperaturen über 200° zu schnell zerfällt.

In den Versuchen von Engler und Kneis geschah die Auflösung von Blei nicht direkt durch das ursprüngliche Erdöl oder seine Destillate, sondern durch Zwischenwirkung von Luft, die einerseits das Metall zu Oxyd, andererseits einen Teil der Erdölkohlenwasserstoffe zu Säuren oxydierte. Ob die Erdölkohlenwasserstoffe auch an und für sich befähigt sind, Metalle und Metalloxyde in sich zu lösen, erscheint sehr zweifelhaft; wie Markownikow bemerkt, lassen sich die durch längeres Kochen mit metallischem Natrium entoxydierten Erdöldestillate durch Eisen- oder Kupferoxyd nicht mehr färben. Derselbe Autor fand, daß auch Schwefelblei in Erdölprodukten löslich ist. Auf dem Lösungsvermögen der Erdöldestillate für Metalloxyde beruht übrigens die bekannte Verwendung von Kerosin und sog. Putzöl als Rostreinigungsmittel.

In gewissen Fällen können aber auch Metalle selbst (also nicht als Oxyde) in Mineralölen in Lösung gehen — allerdings nur in kolloide Lösung. Solche sind z. B. von mir durch Schütteln von Bleischrot mit Mineralölen erhalten worden. Sie bilden sich auch bei langem Aufbewahren von nicht neutralisierten Destillaten in verbleiten oder verzinnten Gefäßen; so habe ich in einem Kerosindestillat, welches lange Zeit in einem mit Blei-Zinnlegierung überzogenem Gefäß gestanden hat, 0,00588% dieser Metalle gefunden. Daß Blei und Zinn hier wirklich in metallischem Zustande kolloid gelöst und nicht in Form von Naphthenseifen enthalten waren, konnte sowohl aus der sehr dunklen Farbe des Destillats gefolgert werden (die Naphthenseifen von Blei und Zinn in der angegebenen Konzentration verändern nicht die Farbe des Kerosins), wie auch besonders daraus, daß beim Schütteln des Destillats mit verdünnten wässerigen Säure- oder Alkalilösungen die gelösten Metalle koagulierten und sich in Form von schmutzigbraunen Häutchen an der Grenzfläche Wasser-Kerosin ausschied. Der Übergang der Metalle in Lösung war hier durch den Gehalt des Kerosin an Naphthensäuren verursacht; gleichzeitig mit der Auflösung des Bleies durch diese Säuren fand wahrscheinlich auch ein Abreißen der benachbarten Metallteilchen als solcher statt.

Sehr interessant und praktisch von großer Bedeutung ist auch die

Tatsache, daß Schwermetalloxyde in schwefelreichen Erdölen und Destillaten ziemlich gut löslich sind, worauf sich zum Teil das bekannte Entschwefelungsverfahren von Frasch gründet; in solchen Destillaten, falls sie weder freien Schwefel, noch Schwefelwasserstoff enthalten, löst sich Bleioxyd mit hellgelber Farbe auf, Kupferoxyd — mit blauroter, Silberoxyd — mit brauner usw. (Frash: Journ. eng. ind. Chem. 1912, 135). Es bilden sich hier höchstwahrscheinlich Doppelverbindungen von Metalloxyden mit Schwefelverbindungen.

C. Kurze Charakteristik der wichtigsten Erdöle.

Das Erdöl gehört zu den verbreitetsten Mineralien der Erdkugel. Es ist kaum ein Land zu nennen, wo man es nicht — wenn auch nur in kleineren Mengen — aufgefunden hätte. Es gibt aber auch sicher kein anderes Mineral, das, je nach der Herkunft, so verschieden in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften wäre, wie das Erdöl. Diese Mannigfaltigkeit der Erdöle erklärt es, warum alle Versuche, sie in ein System zu klassifizieren, bisher erfolglos geblieben sind. Ich werde daher auf die Wiedergabe dieser Versuche verzichten und mich mit ganz kurzer Charakteristik der einzelnen wichtigsten Rohöle begnügen.

1. Europa.

Rußland[1]). Die Erdölproduktion von Rußland nimmt bekanntlich in Europa die erste, in der ganzen Welt die zweite Stelle ein. Das wichtigste russische Erdölgebiet ist dasjenige von Baku, dem dann dasjenige von Grosny folgt. In letzter Zeit sind noch viele andere erdölführende Gebiete entdeckt und zum Teil schon industriell erschlossen worden, wie dasjenige von Maikop, Emba, Uchta usw.

In Baku[2]) selbst kann man drei ziemlich verschiedene Erdölfelder unterscheiden: Balachany, Bibi-Eybat und Ssurachani. Das Erdöl von Balachany, das als Rohmaterial zur Erzeugung verschiedener Produkte, speziell der Schmieröle, in erster Linie in Betracht kommt, läßt sich durch folgende Eigenschaften charakterisieren. Das spezifische Gewicht schwankt gewöhnlich zwischen 0,86 bis 0,88; die Viskosität bei 20° zwischen 2 bis 4 E°. Der Gehalt an Schwefel und Stickstoff ist minimal, an Sauerstoff sehr klein (Säuregrad etwa 0,1 % SO_3); Paraffingehalt etwa 0,5%, „Harz"gehalt etwa 10 bis 12%[3]), Koksbildung etwa 1,5%. Die niedrigsten Benzinfraktionen bestehen hauptsächlich aus Grenzkohlenwasserstoffen und Naphthenen, die schwereren Benzine

---

[1]) Zusammenfassende Arbeiten über russische Erdöle: Engler: Das Erdöl von Baku; Charitschkow: Russische Erdölfundorte.

[2]) Über verschiedene Rohöle des Bakudistrikts vergleiche besonders Wischetrowski: Neft. Djelo 1917.

[3]) Unter „Harz"gehalt eines Mineralöles versteht man in Rußland den Gehalt an Stoffen, die bei der Behandlung des mit doppeltem Volumen Benzin verdünnten Öles mit 20 Vol.% konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,84) von dieser aufgenommen werden.

und Leuchtölfraktionen vorzugsweise aus Naphthenen; auch verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe fehlen nicht. Bei der Destillation ergibt das Erdöl von Balachany durchschnittlich: 3 bis 4% Rohbenzin (aus dem aber bei der Rektifikation nur etwa 10% leichten Benzins — spez. Gewicht etwa 0,715 — gewonnen werden), bis 35% Kerosin spez. Gewicht etwa 0,825 und etwa 62% Rückstände („Masut") vom spez. Gewicht etwa 0,912, $E_{50} = 8{,}5$ bis 10, Flammpunkt nach M.-P. 150 bis 170°, „Harz"gehalt 20 bis 25%. Bei weiterer Destillation gibt dieser Masut:

etwa 25 %	Zwischenöle (Solaröle)	vom spez. Gewicht	0,86—0,89
„ 7,5 „	Spindelöl	vom spez. Gewicht	0,89—0,90; $E_{50} = 2-3$; Temp. (offen) etwa 180°
„ 24 „	Maschinenöl	„ „ „	0,905—0,912; $E_{50} = 6{,}5-7$; Temp. (offen) etwa 210°
„ 1,5 „	Zylinderöl	„ „ „	0,912—0,920; E_{100} = etwa 2; Temp. (offen) etwa 230°
„ 40 „	Ölgoudron (Rückstand)	„ „ „	0,935—0,945; $E_{100} = 8-10$; Temp. (offen) etwa 280°.

Das Rohöl von Bibi-Eybat unterscheidet sich von demjenigen von Balachany hauptsächlich dadurch, daß seine niedrig siedenden Fraktionen reicher an Grenzkohlenwasserstoffen und daher spezifisch leichter, der Masut und die Schmierölfraktionen dagegen viel schwerer und viskoser sind als die entsprechenden Balachanyschen Produkte; auch ist der Gehalt an schwefelsäurelöslichen Bestandteilen („Harz") bedeutend größer (22—24%); der Masut aus Bibi-Eybater Rohöl (sogenannter „schwarzer" Masut — im Gegensatz zu dem dunkelgrünen Balachanyschen) hat folgende Eigenschaften: spezifisches Gewicht etwa 0,930; E_{50} = etwa 20, Flammpunkt nach M.-P. etwa 160°, „Harz"-gehalt 50 bis 60%. Die Schmieröldestillate aus dem Bibi-Eybater Rohöl besitzen, bei gleichen Flammpunkten mit entsprechenden Destillaten von Balachany, bedeutend höhere spezifische Gewichte und Viskositäten, sowie größeren Harzgehalt; der letztere Umstand hat zur Folge, daß Bibi-Eybatsche Schmieröldestillate bei der Raffination mehr Schwefelsäure verbrauchen, bei Neutralisation leicht emulgieren und größere Verluste ergeben. Andererseits bewirken die Harzstoffe, daß sowohl Destillate, wie auch Rückstände des Bibi-Eybater Erdöls, trotz ihres höheren Paraffingehalts, bei niedrigerer Temperatur als die entsprechenden Produkte von Balachany-Rohöl erstarren.

Das dritte charakteristische Rohöl des Bakudistriks — das von Ssurachany — ist das leichteste von allen. In früheren Jahren, als die Erdölgewinnung nur aus den oberflächlichsten Schichten geschah, wurde hier ein nahezu farbloses Rohöl zutage gefördert, welches ein spez. Gew. 0,77 bis 0,78 besaß und nahezu vollständig bis 170° destillierte. Mit der Vertiefung der Bohrung kamen immer schwerere und dunklere Erdöle zutage: gelbes mit spez. Gew. 0,80 bis 0,81; hellrotes mit spez. Gew. 0,82 bis 0,83 usw. Gegenwärtig zeigt die Hauptmasse des in Ssurachany gewonnenen Rohöls ein spezifisches Gewicht von 0,85 bis 0,86 und zeichnet sich von den übrigen Bakuer Erdölen durch relativ hohen Paraffingehalt (bis 2,5%) und kleinen Gehalt an Harz-

stoffen (mit Schwefelsäure bestimmt — 6 bis 8%). Zu vermerken ist auch das niedrige spezifische Gewicht der Kerosinfraktion (0,805 bis 0,810, gegenüber 0,825 aus Erdölen von Balachany und Bibi-Eybat).

Während die drei wichtigsten Erölarten von Baku zu den leichten oder mittelschweren gehören, finden sich nicht weit von diesem Gebiete (in Binagady, auf der Insel Swjatoj usw.) auch sehr schwere Rohöle mit spezifischem Gewicht bis 0,930 und mit sehr hohem „Harz"-gehalt.

Auf dem Erdölgebiet von Grosny lassen sich zwei Felder unterscheiden. Das Rohöl des einen hat das spez. Gew. 0,870 bis 0,880 und steht in vielen Beziehungen dem Rohöl von Bibi-Eybat nahe; es zeichnet sich durch großen Gehalt an Benzinfraktionen (7 bis 10% bis 100° siedender Destillate mit spezifischem Gewicht unter 0,700) und durch sehr hohes spezifisches Gewicht, Viskosität und großen „Harz"-gehalt des Masuts (spez. Gew. 0,940 bis 0,950; $E_{50} = 20{,}5$; 62% „Harz"-gehalt); auch sind die daraus zu gewinnenden Schmieröle bedeutend schwerer und viskoser, dabei auch reicher an ungesättigten, durch SO_4H_2 absorbierbaren Stoffe als die entsprechenden Balachanyschen Destillate. Der Schwefelgehalt ist, obwohl nicht sehr hoch (etwa 0,12%), doch bedeutend größer als in den Rohölen von Baku, weshalb auch die Benzin- und Kerosindestillate einen sehr unangenehmen Geruch haben und sich verhältnißmäßig schwer raffinieren lassen. Trotz ihres bedeutend höheren Gehalts an aromatischen Kohlenwasserstoffen, zeigen die Benzine aus Grosny-Rohöl kleinere spezifische Gewichte als die entsprechenden von Baku von gleichen Siedegrenzen; dieses weist auf einen höheren Gehalt an Grenzkohlenwasserstoffen, während in den Destillaten von Baku Naphthene vorherrschen.

Das zweite, sog. neue Erdölfeld von Grosny gibt ein Rohöl von niedrigerem spezifischen Gewicht (0,840 bis 0,860), das sich von allen übrigen russischen Erdölen durch seinen großen Paraffingehalt (4 bis 5 und sogar 6,5% Hartparaffin) unterscheidet.

Das Erdöl von Maikop ist interessant durch seinen hohen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen; aus seiner zwischen 130 bis 140° siedenden Fraktion hat Herr (Bakuer Trudi 1911, N. 5) etwa 15% Dinitroxylol ausgeschieden.

Die Erdöle des Gebietes Emba (Ural) sind hauptsächlich durch die Eigenschaften ihrer Schmierölfraktionen von Interesse; diese Fraktionen besitzen, bei gleichen Viskositäten, viel kleinere spezifische Gewichte und höhere Flammpunkte als die entsprechenden Öle von Baku; sie kommen daher den pennsylvanischen Ölen viel näher, zeichnen sich aber von diesen durch kleineren Paraffingehalt und dementsprechend niedrigeren Stockpunkt aus. Dasselbe ist auch von den Rückständen dieser Erdöle zu sagen.

Das Erdöl der Insel Tscheleken ist interessant durch seinen ziemlich hohen (4 bis 5%) Paraffingehalt; seine Kerosinfraktion zeichnet sich (wie auch das Kerosin aus dem paraffinreichen Rohöl von Grosny) durch ihr niedriges spezifisches Gewicht (0,800 bis 0,805) aus.

Rumänien[1]). Die rumänischen Erdöle lassen sich in zwei Hauptklassen einteilen: paraffinreichen und paraffinarmen. Die ersteren (Rohöle von Policiori, Glodeni, ein Teil von Câmpina) haben spezifische Gewichte unter 0,860, Viskosität $E_{20} = 1{,}1$ bis 1,8, bestehen in ihren niedrigeren Fraktionen zu gleichen Teilen aus Grenzkohlenwasserstoffen und Naphthenen und enthalten bis 6% Hartparaffin; der Benzingehalt ist relativ nicht groß; der Gehalt an Kerosin beträgt dagegen 40 bis 50%. Die Rohöle der zweiten Gruppe (ein Teil von Câmpina, Bustenari, Moreni) haben ein höheres spezifisches Gewicht (0,860 bis 0,880), Viskosität $E_{20} = 1{,}5$ bis 2, enthalten aber wenig Paraffin; die niederen Fraktionen bestehen vorzugsweise aus Naphthenen und sind, wie auch die höheren, sehr reich an aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen; die Kerosine aus den Rohölen dieser Gruppe haben daher ein viel höheres spezifisches Gewicht (0,840 bis 0,860) als die aus den Rohölen der ersten (unter 0,820) und lassen sich schwer raffinieren; die Ausbeuten an Kerosindestillat betragen etwa 30 bis 35%. Interessant ist es, daß diese Rohöle, obwohl sie schwerer als die der ersten Gruppe sind, bedeutend mehr der leichten Benzinfraktionen enthalten; nach Versuchen von Edeleanu beträgt der Gehalt an den bis 150° siedenden Fraktionen in den paraffinfreien Rohölen 23 bis 26%, während in den Ölen der paraffinhaltigen Gruppe nur 15 bis 17%, und nur bei dem ganz leichten paraffinhaltigen Rohöl von Parjol-Câmpina (spez. Gew. 0,7965) 35% gefunden wurden. Verschiedene Rohöle der paraffinfreien Gruppe eignen sich auch zur Herstellung von Schmierölen; aus den Rückständen des Bustenariöles soll man 30 bis 50% Maschinenöle und 10 bis 15% Zylinderöle gewinnen können, die von den russischen sich durch ihr hohes spezifisches Gewicht unterscheiden.

Galizien[2]). Auch hier, wie in Rumänien, kann man die verschiedenen Rohöle in zwei Hauptgruppen — die paraffinreichen (Boryslaw-Tustanowice) und paraffinarmen (Krosno-Schodnica) — einteilen. Die letzteren unterscheiden sich von den entsprechenden rumänischen durch einen kleineren Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen; dagegen findet sich auch hier die Erscheinung wieder, daß die leichteren paraffinhaltigen Rohöle im allgemeinen benzinärmer sind als die etwas schwereren paraffinfreien. Das wichtigste galizische Rohöl — das von Boryslaw — enthält 5 bis 6% Benzin, 40 bis 45% Kerosin und 8 bis 9% Paraffin. Die Benzin- und Kerosinfraktionen des Boryslawer Rohöls enthalten sowohl Naphthene, wie auch viel Grenzkohlenwasserstoffe und stehen etwa in der Mitte zwischen den entsprechenden pennsylvanischen und kaukasischen.

---

[1]) Edeleanu: Monit. Pétr. 1908, Nr. 21 bis 23: Edeleanu und Filiti: Bull. de la soc. de Paris 1900, 382; Aisinman: Petroleum 3, 565; Scheller: ib. 8, 731.

[2]) Lenartowisz: Allg. Chem.-Techn. Zeitschr. 1908, 131 und 1908, 55; Nawratil: Dinglers Journ. 246, 338, 423; Zaloziecki und Hausmann, Naphtha 1907, 290.

Deutschland[1]). Das schwere (0,940 und darüber) Rohöl von Hannover (Wietze, Ölheim) ist reich an Asphaltstoffen und Schmierölen; die niederen Fraktionen enthalten viel Naphthene; die Öle sind frei von Stickstoff und sehr arm an Schwefel. Das Rohöl von Pechelbronn (Elsaß) hat das spezifische Gewicht um 0,88 herum, enthält bis 4% Paraffin, ist schwefelhaltig (bis 0,67% S).

2. Amerika.

N.-Am.-Ver.-Staaten[2]). In der Welterdölproduktion nehmen bekanntlich die Ver. Staaten die erste Stelle ein. Auf dem kolossalen Gebiete dieses Landes sind so zahlreiche Erdölfelder gefunden worden, daß es hier unmöglich wäre, die einzelnen Rohöle auch nur kurz zu besprechen. In großen Zügen kann man sie aber in folgende vier Klassen gruppieren.

I. Appalachisches Gebiet (Pensylvanien, West-Virginia, East-Ohio, East-Kentucky). Die Erdöle dieses Gebietes sind diejenigen, die man oft kurzweg als „amerikanische" bezeichnet. Es sind wohl die wertvollsten der bisher überhaupt bekannten Erdöle, da sie in ihren niederen Fraktionen zum weitgrößten Teil aus Grenzkohlenwasserstoffen bestehen, nahezu schwefel- und stickstofffrei, an Asphalt- und Harzstoffen sehr arm sind und, neben ein paar Prozent Paraffin, auch wertvolle Schmier-, besonders Zylinderöle enthalten. Das spezifische Gewicht dieser Erdöle liegt meist um 0,80 bis 0,82 (es finden sich aber auch solche mit 0,77); bei der Destillation (ohne Zersetzung) ergeben sie etwa 20% Rohbenzin (bis 150°) und etwa 45% Kerosin (150 bis 320°); die Rückstände haben dann das spezifische Gewicht etwa 0,920 und geben bei der weiteren Verarbeitung etwa 12% (auf das Rohöl gerechnet) Schmieröle.

II. Ohio-Indiana. Diese Rohöle sind etwas schwerer (das spez. Gew. 0,82 bis 0,85) und enthalten mehr Naphthene als die Öle der ersten Gruppe. Besonders charakteristisch für sie ist aber ein ziemlich hoher Schwefelgehalt (0,35 bis 1,1%), der ihre Verarbeitung lange Zeit, bis Frash mit seinem Entschwefelungsverfahren (s. w.) hervorgetreten war, außerordentlich erschwerte.

III. Texas-Louisiana. Die Rohöle dieser Gruppe haben meist das spezifische Gewicht über 0,910 bis 0,920 und höher. Grenzkohlenwasserstoffe scheinen darin nicht enthalten zu sein; neben Naphthenen bestehen diese Öle hauptsächlich aus wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen. Der Schwefelgehalt beträgt bis 2% und darüber.

IV. Kalifornien. Die kalifornischen Rohöle gehören zum Teil zu den mittelschweren, zum Teil zu den ganz schweren (spez. Gew. bis 0,985). Sie enthalten keine Grenzkohlenwasserstoffe, sind reich an Naphthenen, aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, so-

[1]) Kraemer: Verh. Gewerbefl. 1885, 288; Engler: ibid. 1887, 637; Kraemer und Boettcher: Berichte 1887, 599, Graefe: Petroleum 2, 278; Ahrens und Riemer: Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1557.

[2]) Eine zusammenfassende Arbeit über die amerikanischen Rohöle: Richardson: J. Frankl. Inst. 1906, 2, 57 und 81.

wie Asphaltstoffen. Die meisten enthalten viel Schwefel und — was für diese Gruppe besonders charakteristisch ist — viel (bis 2,4%) Stickstoff in Form von pyridin- und hydropyridinartigen Basen; auch phenolartige Verbindungen scheinen in diesen Rohölen in größerer Menge enthalten zu sein.

Mexiko. Die mexikanischen Rohöle stehen den texasischen nahe, sind zum Teil noch schwerer (spez. Gew. bis 1,06!) und schwefelreicher (bis 4,6% S), enthalten auch viel ungesättigte kohlenstoffreiche Verbindungen und Asphaltstoffe, weshalb sie sich zur Herstellung von künstlichem Asphalt besonders gut eignen.

Kanada. Die Rohöle von Kanada gehören zu den mittelschweren (das spez. Gew. meist 0,84 bis 0,88), sind aber arm an Benzinfraktionen (etwa 2,75% bis 150°) und auch nicht sehr reich an Leuchtölen (etwa 25% von 150 bis 350°). Die niederen Fraktionen bestehen meist aus Naphthenen, aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Der Schwefelgehalt beträgt bis 1%.

3. Asien.

Sunda-Inseln[1]. Die Rohöle von Sumatra haben meist das spezifische Gewicht unter 0,800 und sind sehr reich an Benzin (bis 35%) und Kerosin (bis 75%); die Natur der Kohlenwasserstoffe ist noch nicht genauer untersucht worden. Einige Öle sind auch paraffinhaltig, andere wiederum enthalten sehr viel Asphalt- und Harzstoffe.

Die Rohöle von Borneo sind zum großen Teil schwerer als die von Sumatra (etwa 0,860 bis 0,880) und zeichnen sich besonders durch ihren hohen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen aus, weshalb die aus ihnen hergestellten Benzin und Kerosin außerordentlich hohe spezifische Gewichte zeigen (Benzin bis 0,760, Kerosin 0,840 bis 0,850).

Japan[2]. Es lassen sich im ganzen zwei Typen japanischer Erdöle unterscheiden: leichte Öle von Ojiya, Kara usw., mit spezifischem Gewicht unter 0,820, enthaltend bis 50% Benzinfraktionen; und schwere von Higashiyama (spez. Gew. etwa 0,900, gibt im Großbetriebe 10% Benzin, 30% Leuchtöl, 15% Mittel- und 40% Schweröl), Nishiyama usw. Die Rohöle der ersten Gruppe enthalten wenig oder gar keinen Stickstoff und Schwefel; die schwereren sind ziemlich schwefel- und stickstoffreich (bis 0,34% S und 1,32% N); auch sind die Jodzahl und der Gehalt an Asphaltstoffen in den schweren bedeutend größer als in den leichten (z. B. 22,5% Asphalt und Jodzahl 9,9 im Rohöl von Higashiyama gegenüber 5% Asphalt und Jodzahl 1,5 in Öl von Kara).

Mittelasien[3]. Die Rohöle von Tchimion (Fergana-Gebiet) gehören zu den mittelschweren (spez. Gew. meist 0,860 bis 0,880) und enthalten ziemlich viel leichten Benzin (bis 12% bis 125° siedend) und Paraffin (etwa 4% und mehr). Das Kerosin aus diesen Rohölen

[1]) Gurgenian: Petr. Rev. 1904, 263, 283.
[2]) Kobayashi: Petr. Rev. 1909, 143 und 173.
[3]) Andrejew: Petroleum 4, 207; Ackermann: Chemiker-Zeit. 1910, 440.

hat ein niedrigeres spezifisches Gewicht als das Bakusche, die Schmierölfraktionen dagegen sind viel schwerer. Der Schwefelgehalt beträgt bis 0,46%. Nahe zu diesen Rohölen (ebenso benzin- und paraffinreich) steht dasjenige von der Insel Tscheleken (an der asiatischen Küste des Kaspischen Meeres).

D. Anhang: Entstehung des Erdöls.

Um keine andere Frage der Erdölwissenschaft war und wird noch heute so viel gestritten, wie um die über den Ursprung und die Bildungsweise des Erdöls. Kein Wunder: handelt es sich ja hier um Vergangenheit, und wie in so mancher Frage geschichtlichen Charakters müssen statt Beweise — Indizien, statt Beobachtungen wirklichen Geschehens — nach Analogien zielende Versuche vorgeschoben werden; als Resultat wird eine durch subjektive Argumente gestützte Wahrscheinlichkeit und nicht irgendwie allgemein gültige Gewißheit gewonnen. Der am Kampfe verschiedener Meinungen direkt nicht Beteiligte wird dadurch am ehesten zu einem Eklektizismus getrieben und, allen vorgebrachten Hypothesen gegenüber mehr oder weniger skeptisch sich verhaltend, geneigt sein, für verschiedene Fälle verschiedene Erklärungsversuche als möglich zuzugeben.

Die Frage nach dem Ursprunge des Erdöls ist sowohl eine chemische, wie geologische. Dem Chemiker fällt die Aufgabe zu, nachzuweisen, welche chemischen Prozesse erdölbildend seien, d. h. welche Stoffe und unter welchen Bedingungen Produkte vom Charakter der Erdöle liefern können. Der Geologe hat dann zu prüfen, ob die vom Chemiker für seine Synthesen der Erdöle benutzten Stoffe in genügend großen, den gewaltigen Erdölvorräten entsprechenden Mengen in der Natur vorkommen und ob die vom Chemiker stipulierten Reaktionsbedingungen in der ihm bekannten Erdgeschichte auch tatsächlich realisiert waren. Das letzte Wort in der ganzen Angelegenheit kommt daher schließlich doch dem Geologen zu. Für uns Chemiker haben allerdings auch solche Synthesen der Erdöle Interesse und Wert, die vom geologischen Standpunkte verworfen werden müssen; und so will ich wenigstens die wichtigsten Erdölsynthesen in unsere Betrachtungen einschließen, unabhängig davon, wieweit sie den wirklichen Ursprung des Erdöls erklären.

Je nach dem Ausgangsmaterial müssen zweierlei Arten von Erdölsynthesen unterschieden werden: anorganische und organische, wobei unter organischem hier nur ein aus pflanzlichen oder tierischen Organismen stammendes Material gemeint wird.

Die anorganischen Erdölsynthesen haben als ihren Ausgangspunkt die altbekannte Tatsache, daß beim Auflösen von Gußeisen in Säuren neben Wasserstoff auch organische Gase entweichen, sowie flüssige, petrolartig riechende Kohlenwasserstoffe entstehen. Diese Reaktion ist besonders eingehend von Cloëz untersucht worden, der bei der Behandlung von Gußeisen mit verdünnter Schwefelsäure beträchtliche Mengen gesättigter und ungesättigter flüssiger Kohlenwasserstoffe er-

hielt; durch Abscheidung der Olefine mittels Brom, Reinigung des Restes mit konzentrierter Schwefelsäure und Fraktionierung konnte Cloëz[1]) Dekan $C_{10}H_{22}$ und folgende Glieder der Methanreihe bis Hexadekan $C_{16}H_{34}$ isolieren[2]). Auf diese Versuche stützte sich hauptsächlich Mendelejew[3]) bei der Aufstellung seiner bekannten Hypothese, nach welcher sich das Erdöl durch Einwirkung des überhitzten Wasserdampfes auf die in der Barysphäre der Erde höchstwahrscheinlich vorhandenen Eisenkarbide gebildet haben soll; diese Bildung sei in sehr tiefen Schichten der Erdkugel, wo die Karbide sich in glühendem Zustande befinden, vor sich gegangen, und die Dämpfe der gebildeten Kohlenwasserstoffe seien in höheren kälteren Regionen zum flüssigen Erdöl kondensiert worden. Ähnliche Ansichten hat schon etwas früher Byasson ausgesprochen, der erdölartige Kohlenwasserstoffgemische durch Einwirkung von Wasserdampf, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure auf Eisen in Weißglühhitze erhalten hat.

Die Bildung von erdölähnlichen Kohlenwasserstoffgemischen kann auch, wie Charitschkow[4]) später zeigte, ohne Säuren und ohne Zuhilfenahme der Weißglühhitze erreicht werden; dieser Autor konnte nämlich solche Produkte aus kohlenstoffreichem Gußeisen durch Erhitzen unter Druck mit Lösungen von Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfat und Kochsalz erhalten; es scheinen dabei hauptsächlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu entstehen, da das gebildete Öl sich in Schwefelsäure größtenteils auflöst.

Sehr interessant ist auch die von Moissan[5]) entdeckte, bzw. näher untersuchte Bildung verschiedener Kohlenwasserstoffe schon durch Einwirkung von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf verschiedene Karbide; aus dem Karbid des Kalziums bildet sich bekanntlich Azetylen, aus dem Aluminiumkarbid Methan, aus den Karbiden von Uran und seltenen Erden Gemische von verschiedenen flüssigen Kohlenwasserstoffen.

Ein erdölähnliches Produkt ist auch von Ipatjew[6]) durch Erhitzung des Äthylens oder auch Isobutylens unter hohem Druck erhalten worden. Die Polymerisation des Äthylens begann bereits bei 325° und ging bei 380 bis 400° sehr energisch vor sich. Das flüssige Produkt dieser Polymerisation siedete von 24° an und enthielt in den ersten Fraktionen neben Olefinen etwa 50% Methankohlenwasserstoffe, in folgenden auch Naphthene und dann auch wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe; der über 280° siedende Anteil (etwa 21%) wurde in Wasser umdestilliert und stellte ein dickes Öl dar, wovon sich 20% in konzentrierter Schwefelsäure auflösten; aromatische Kohlenwasserstoffe sind nicht gefunden worden. Ähnlicherweise verlief die Reaktion

[1]) Cpt. rend. 85, 1003; 86, 484.

[2]) Die Versuche von Cloëz sind später von Ipatjew wiederholt worden (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1911, 1439), welcher aber in dem Reaktionsgemisch nur Olefine, nebst kleiner Beimengung (in höheren Fraktionen) von Naphthenen, fand; Grenzkohlenwasserstoffe fehlten ganz.

[3]) Erdölindustrie in Pensylvanien und auf dem Kaukasus 1877.

[4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1897, 151.

[5]) Cpt. rend. 72, 1462. [6]) Journ. f. prakt. Chem. 1911, 84, 800.

auch in Gegenwart von Aluminiumoxyd; es bildete sich aber in diesem Falle eine viel größere Menge (44,7%) von über 280° siedenden Stoffen. Ohne Anwendung von Druck, durch bloßes Erhitzen, konnte Ipatjew eine ähnliche Polymerisation des Äthylens nicht erreichen. Die Polymerisation von Isobutylen ergab im allgemeinen analoge Resultate. Die Polymerisation von Äthylen und dergleichen zu flüssigen Kohlenwasserstoffen konnte, nach D. Berthelot und Gaudechon (C. R. 155, 521), in früherer geologischen Perioden der Erdgeschichte auch durch Einwirkung der ultravioletten Strahlung der Sonne vor sich gegangen sein; genannten Autoren gelang es in der Tat, solche Polymerisation zu erwirken.

Die wichtigsten Versuche zur Synthese von Erdölen auf anorganischem Wege sind aber zweifellos die von Sabatier und Senderens[1]). Die Bildung von künstlichen Erdölen nach Sabatier und Senderens gründet sich auf der Anwendung ihrer so sehr fruchtbaren und eleganten Methode der Reduktion mittels Wasserstoff in Gegenwart von fein verteilten Metallen als Katalysatoren. Als Ausgangsprodukt diente in den Versuchen der Erdölsynthese das Azetylen. Es erwies sich nun, daß seine Reduktion mit Wasserstoff, je nach den Versuchsbedingungen, sehr verschiedenartige Produkte liefert, und zwar kommen diese Produkte in ihrer Zusammensetzung verschiedenen Typen der Erdöle sehr nahe. Bei der Behandlung des Azetylens mit Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel bei Temperaturen unterhalb 180° entsteht eine lichtgelbe Flüssigkeit, vom spez. Gewicht 0,791, mit einer prächtigen Fluoreszenz und ausgesprochenem Naphthageruch; mit Schwefel-Salpetersäure reagiert das Öl sehr schwach, besteht hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen der Methanreihe und steht somit dem pennsylvanischen Erdöl nahe. Wird Azetylen allein, ohne Wasserstoff, über Nickel bei 200° geleitet, so entsteht ein Öl, das sich von Salpeterschwefelsäure stark angreifen läßt. Läßt man die Dämpfe dieser Flüssigkeit zusammen mit Wasserstoff nochmals über Nickel bei 210° streichen, so erhält man ein Öl, das sich gegen Salpeterschwefelsäure sehr widerstandsfähig erweist und, neben kleineren Mengen Grenzkohlenwasserstoffe, hauptsächlich aus Naphthenen besteht — ein Erdöl des kaukasischen Typus. Bei schnellem Durchleiten des Gasgemisches über Nickel bei etwa 300° wird ein wesentlich aus Grenzkohlenwasserstoffen und Naphthenen bestehendes, also den galizischen Erdölen ähnliches Produkt erhalten. Ersetzt man Nickel durch fein verteiltes Kobalt, so entsteht ein an aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen reiches Produkt, das somit dem kanadischen Erdöl nahekommt usw. Ist im Azetylenwasserstoffgemisch auch noch Stickstoff zugegen, so wird dieser, wie Charitschkow[2]) gezeigt hat, zum Teil gebunden, so daß man stickstoffhaltiges Kunsterdöl erhält; leider gibt Charitschkow nichts Näheres über seine Versuchsbedingungen an, noch über die Natur der gebildeten Stick-

[1]) Cpt. rend. 84, 1185; vgl. auch Mailhe: Chemiker-Zeit. 1908, 244.
[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1906, 1275.

stoffverbindungen — wir erfahren nur, daß das in Gegenwart von Stickstoff erhaltene Produkt beim Glühen mit Natronkalk Spuren von Ammoniak und vielleicht auch Methyl- und Athylamin entwickelte.

Zu ähnlichen Resultaten wie Sabatier und Senderens gelangten schon etwas früher Erdmann und Köthner[1]), als sie Azetylen bei 230° über Kupferpulver leiteten und die dabei entstehende Verbindung von der vermutlichen Formel $C_{44}H_{64}Cu_3$ mit Zinkstaub destillierten; sie erhielten ein gelbes, hauptsächlich zwischen 190 bis 250° siedendes und aus Naphthenen bestehendes, d. h. den entsprechenden Destillaten der kaukasischen Erdöle nahe kommendes Öl; bei der Erhöhung der Destillationstemperatur nahm der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen zu.

Gehen wir nun zu den Erdölsynthesen aus organischem Material über, so haben wir uns vor allem mit den Versuchen von Engler[2]) und seiner Schüler zu befassen. Der grundlegende Charakter und die interessanten Ergebnisse dieser Arbeiten werden es wohl rechtfertigen, daß ich mich hier etwas länger aufhalte. Als Ausgangsmaterial dienten in diesen Versuchen verschiedene Fette, vor allem Fischfett (Tran). Da es bekannt war, daß bei der Destillation der Fette unter Atmosphärendruck starke Verkohlung und Vergasung eintritt, im Vakuum aber die Fette ziemlich unzersetzt destillieren, so wurde von Engler das Fett einer Destillation unter Überdruck unterworfen und dabei schon gleich im Anfange die Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen in sehr guten Ausbeuten konstatiert. Es wurden nun in einem Kreyschen Apparat 492 kg Tran beim Überdruck von 10 Atm. und Temperaturen bis 900° destilliert; neben brennbaren Gasen und Wasser ging ein Öl über, dessen einzelne Fraktionen noch erhebliche Mengen Fett und Fettsäuren enthielten und daher noch einmal redestilliert wurden; auf diese Weise erhielt Engler im ganzen 299 kg (also etwa 60,8% vom Ausgangsmaterial) Öl vom spez. Gew. 0,8105; das Öl bestand nun zu $^9/_{10}$ aus Kohlenwasserstoffen, hatte eine bräunliche Farbe mit starker grüner Fluoreszenz und einen nicht unangenehmen Geruch (kein Akroleingeruch!). Die fraktionierte Destillation des mit Schwefelsäure gereinigten Öles ergab in niederen Fraktionen hauptsächlich gesättigte Kohlenwasserstoffe, von welchen n-Pentan, n-Hexan, Heptan, Oktan und Nonan isoliert werden konnten; zweifellos sind auch sekundäre Kohlenwasserstoffe in diesen Fraktionen enthalten. Aus den über 300° siedenden Fraktionen konnten einerseits durch langes Ausfrieren und wiederholte Auflösung in Ligroin und Fällung mit Alkohol kristallinisches Paraffin[3]) vom Schmelzpunkt 49 bis 51°,

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1898, 54.

[2]) Berichte 1888, 1816; Engler und Singer: ebenda 1893, 1449; Engler und Lehmann: ebenda 1897, 2365; Engler: Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1585; Berichte 1909, 4610; Engler und Routala: ebenda 4613 und 4620 und 1910, 388; Engler und Halmai: ebenda 1910, 954; Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 4.

[3]) Allerdings stimmen die für dieses „Paraffin" angeführten Analysendaten: 87,77% C und 13,10% H keineswegs mit der Formel C_nH_{2n+2}, die bei n = etwa 24 einen Wasserstoffgehalt von 14,8% fordern würde.

andererseits auch Schmieröle gewonnen werden. Eine nähere Untersuchung des Destillationsprodukts ergab, daß darin auch Olefine, aromatische Kohlenwasserstoffe und höchstwahrscheinlich Naphthene enthalten sind; Olefine wurden mittels Brom ausgeschieden und im Reaktionsgemisch Hexylen- sowie Heptylenbromüre identifiziert; Benzol, Toluol und m-Xylol wurden in Form von Nitroverbindungen isoliert, Naphthene indirekt durch Analysen der von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen befreiten Fraktionen, allerdings nicht mit voller Sicherheit, nachgewiesen.

Ganz ähnliche Resultate sind auch bei der Druckdestillation anderer tierischer und pflanzlicher Fette und Öle, sowie reiner synthetischer Trioleins und Stearins oder auch freier Olein- und Stearinsäure erhalten worden; schließlich erwies sich noch, daß eine Destillation bei diesem Prozeß entbehrlich ist: Kunsterdöle ließen sich auch durch einfaches Erhitzen von Fetten unter Druck bei etwa 350° darstellen. Nach Versuchen von Künkler[1]) soll schon das Erhitzen von Fetten allein, ohne Druck, erdölähnliche Produkte ergeben; so z. B. wurde beim Erhitzen von Olein bei 370° ein braunschwarzes Öl vom spez. Gew. 0,919 mit Verseifungszahl 4 (also fast vollständig fettfrei!) erhalten; bei der Destillation dieses Öls gingen petrolartig riechende Destillate über, der Rückstand stellte eine asphaltähnliche Masse vor.

Neuerdings hat Kobayashi[2]) Kunsterdöle auch durch Destillation verschiedener Fischöle ohne Druck, in Gegenwart von saurer Erde $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot aq$, hergestellt; interessant ist der Gehalt dieser Produkte an Naphthensäuren.

Dieses wären die wichtigsten Versuche zur synthetischen Darstellung von Kunsterdölen. Welche Schlüsse lassen sich nun daraus zur Beantwortung der Frage über die vermutliche Bildungsweise der Erdöle in der Natur ziehen? Die Möglichkeit, Kunsterdöle im Laboratorium sowohl aus organischem, wie aus anorganischem Ausgangsmaterial zu erhalten, ließ natürlicherweise zwei grundverschiedene Hypothesen oder, richtiger gesagt, Hypothesengruppen auftauchen. Nach der einen, von Mendelejew, Berthelot u. a. verfochtenen Ansicht sollen sich die Erdöle auf rein anorganischem Wege gebildet haben; das nötige Material dazu wäre in den in den tiefen Schichten der Erdkugel höchstwahrscheinlich reichlich vorhandenen Metallkarbiden zu suchen; wie wir soeben gesehen haben, sind die Möglichkeiten zur Bildung von erdölähnlichen Produkten aus Metallkarbiden sehr mannigfaltig; und die von verschiedenen Autoren aufgestellten Hypothesen der mineralischen Erdölbildung gehen eben in diesem Punkte auseinander. Nach Mendelejew soll sich das Erdöl durch Einwirkung des in die Tiefe der Erdkugel durchsickernden Wassers auf glühende Karbide, vor allem auf das Eisenkarbid, gebildet haben. Sabatier und Senderens nehmen an, daß in den tiefen Schichten der Erde freie Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie deren Karbide vorkommen; das durch die

[1]) Seifensieder-Zeit. 1910, 291.
[2]) Journ. of the soc. chem. ind. 1921, A 250; 1922, A 242.

Spalten der Erdkruste heruntersickernde Wasser entwickelt mit freien Metallen Wasserstoff, mit Karbiden Azetylen; beim Zusammentreffen der Gemische beider Gase mit den in der Tiefe der Erdkugel sicherlich vorhandenen freien Metallen (Eisen, Nickel, Kobalt) findet nun die Bildung der verschiedenartigen Erdöle statt, usw. Zu den anorganischen Hypothesen der Erdölentstehung ist auch die sog. „kosmische" zu zählen, laut welcher das Erdöl sich durch Verdichtung der einfachen Kohlenwasserstoffe gebildet haben soll, die in der Atmosphäre in den frühesten Epochen der Erdgeschichte enthalten waren. Zugunsten dieser Hypothese wird angeführt, daß in Spektren mancher Komete Linien enthalten sind, welche Kohlenwasserstoffen gehören, sowie auch, daß in manchen Meteoriten naphthaähnliche Öleinschlüsse gefunden worden sind. Es muß aber bemerkt werden, daß diese Hypothese weder in chemischen, noch in geologischen Kreisen eine größere Anerkennung gefunden hat.

Die andere Hypothesengruppe, als deren wichtigste und erfolgreichste Vertreter Engler und Höfer zu nennen sind, erblickt das zum Aufbau des Erdöls in der Natur dienende Material in den Überresten der tierischen oder pflanzlichen Organismen. In der Präzisierung dieses Materials gehen die Meinungen verschiedener Forscher noch mehr auseinander als bei den Vertretern der anorganischen Hypothesen, und zwar sowohl was die Art der Organismen (ob Tiere oder Pflanzen oder Protophyten), wie auch die chemische Natur des Ausgangsmaterials (ob Fette oder Eiweiß oder Harze usw.) betrifft.

Da der Raum hier ein tieferes Eingehen in all diese Fragen nicht gestattet, will ich kurz nur die wichtigsten Punkte berühren. Und vor allem: welche der beiden Haupthypothesen — anorganische oder organische — steht im besseren Einklange mit unseren tatsächlichen Kenntnissen über die Natur der Erdöle? Als ich oben von der Synthese der Erdöle sprach, habe ich die wichtige Frage unterlassen: sind die dabei erhaltenen Produkte wirkliche Kunsterdöle, sind sie in allen wesentlichen Punkten mit Naturerdölen identisch, oder handelt es sich hier nur um eine Nachahmung, die das Wesen der Sache nicht erschöpft? Solange man nur bei dem Hauptbestandteil der Erdöle — den Kohlenwasserstoffen — stehen bleibt, wird man geneigt sein, die Frage nach der Identität der Kunst- mit den Naturprodukten positiv zu beantworten, denn, wie wir gesehen haben, ist es möglich, Kunsterdöle mit allen in den Naturerdölen vorkommenden Kohlenwasserstoffarten zu erhalten. Die Kohlenwasserstoffe bilden aber nur den wichtigsten, nicht den einzigen Bestandteil der Erdöle, und es muß geprüft werden, ob die Prozesse, die uns die besprochenen Kunsterdöle ergeben haben, auch die Bildung der anderen, quantitativ weniger wichtigen, aber dennoch für Naturerdöle ganz charakteristischen Bestandteile ermöglicht haben konnten. Als solche Bestandteile der Erdöle sind zu nennen: sauerstoffhaltige Verbindungen (Säuren, Phenole, Wachsarten), Stickstoffbasen (Pyridin- und Hydropyridinreihe u. dgl.), Schwefelverbindungen, Asphalt- und Harzstoffe. Das Vorkommen der meisten dieser Stoffe in Rohölen kann sowohl durch die anorganische, wie

durch organische Hypothese der Erdölentstehung erklärt werden. Harz- und Asphaltstoffe haben sich wohl durch Polymerisation und Oxydation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe gebildet. Schwefel- und Stickstoffverbindungen können entweder durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff bzw. Ammoniak (vgl. die schönen Synthesen Tschitschibabins), oder durch Zersetzung der Proteinstoffe entstanden sein. Allerdings scheint mir der Umstand, daß der Gehalt an Schwefel- und Stickstoffverbindung in den meisten Erdölen zugleich steigt oder fällt, für die anorganische Hypothese große Schwierigkeit zu bieten: müßte man ja die kaum sehr plausible Annahme machen, daß z. B. Azetylen oder ein anderer erdölbildender Stoff stets Gelegenheit hatte sowohl mit Schwefelwasserstoff, wie mit Ammoniak zu reagieren; die organische Hypothese, die für beiderlei Verbindungen eine gemeinsame Quelle in den Proteinstoffen angeben kann, erklärt den Parallelismus im Gehalt an S und N ohne Schwierigkeit. Als Argument zugunsten der organischen Hypothese scheint mir auch der Gehalt der Erdöle an Naphthensäuren zu sein. Das Vorkommen dieser Säuren wird zwar oft, wie das der Harz- und Asphaltstoffe, durch Oxydation erklärt, und in solchem Falle wäre es mit beiden Hypothesen gleich gut verträglich. Einige Tatsachen scheinen mir aber entschieden gegen solche Erklärung der Naphthensäurebildung zu sprechen. Vor allem ist zu beachten, daß die Oxydation der Kohlenwasserstoffe durch Luftsauerstoff nicht Naphthen-, sondern ganz andere Säuren ergibt: unlöslich im Benzin, mit spezifischem Gewicht über 1 usw. Des weiteren wäre vom Standpunkte der Oxydationshypothese zu erwarten, daß der Gehalt an Naphthensäuren mit der Tiefe der Rohöllagerung abnähme; es wäre deshalb höchst interessant, den Zusammenhang des Gehalts an Naphthensäuren mit der Tiefe näher zu untersuchen; vorläufig kann ich darauf hinweisen, daß die tief liegenden Erdöle von Bibi-Eybat und Balachany bedeutend mehr Naphthensäuren enthalten als das oberflächlicher liegende Erdöl von Ssurachany; der größere Gehalt an Naphthensäuren in beiden erstgenannten Ölen kann somit schwerlich durch stärkere Oxydation erklärt werden. Hierher gehört auch die Tatsache, daß manche Erdöle, die an harz- und Asphaltstoffen, also an Oxydationsprodukten, sehr reich sind, relativ wenig Naphthensäuren enthalten; so fand ich in einem sehr Harz- und asphaltreichen (4,88% Hartasphalt!) japanischen Erdöl einen Säuregehalt von nur 0,036% SO_3. Nach der organischen Hypothese konnten sich Naphthensäuren ohne Oxydation, durch Zersetzung der Fettsäuren, gebildet haben, womit die soeben erwähnten Schwierigkeiten natürlich fortfallen.

Die anorganischen Hypothesen der Erdölbildung sind gewungen, den hohen Gehalt vieler Erdöle an Grenzkohlenwasserstoffen durch Reduktion der primär sich bildenden Olefine und Azetylene durch Wasserstoff zu erklären; dann aber bleibt (worauf zuerst Phillips — Proc. of the americ. phil. soc. 1897, 36, 16 — hingewiesen hat) der Mangel von Wasserstoff so gut wie in allen Erdgasen ganz unbegreiflich.

Im Widerspruch zu den anorganischen Hypothesen stehen auch die Versuche von Hahn und Strutz (Chemiker-Zeit. Rep. 1907, 33), wonach aus Karbiden nur mit flüssigem Wasser oder mit feuchtem Dampf Kohlenwasserstoffe entstehen, bei der Einwirkung aber von überhitztem Dampf (und nur von einem solchen kann ja in unserem Falle die Rede sein) freier Kohlenstoff ausgeschieden wird, z. B.:

$$CaC_2 + H_2O = CaO + H_2 + 2C.$$

Es bleibt uns noch das wichtigste Argument zu besprechen, welches gewöhnlich gegen die anorganischen und zugunsten der organischen Hypothesen der Erdölbildung ins Feld geführt wird — die optische Aktivität aller Rohöle. Die Bedeutung dieser Tatsache ist durch den bekannten Umstand bedingt, daß die Synthese aus optisch inaktiven Stoffen nie zur Bildung von optisch aktiven Produkten führen kann. Bei keiner der oben erwähnten anorganischen Synthesen kann sich somit ein optisch aktives Erdöl bilden. Die organischen Hypothesen begegnen hier keiner Schwierigkeit, da sowohl in pflanzlichen, wie in tierischen Organismen optisch aktive Stoffe reichlich enthalten sind. Gegen dieses Argument sind allerdings verschiedene Einwände erhoben worden. Vor allem ein prinzipieller: da die optische Aktivität in verschiedenen Stoffen der organisierten Welt existiert, so soll es nicht einzusehen sein, weshalb sie sich nicht auch in Erdölen auf dieselbe, uns vorläufig unerklärliche Weise ausgebildet haben könnte (Kishner: Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1914, 1928; Tschitschibabin: ebenda, 1915, 703). Dieser Einwand scheint mir methodologisch kaum richtig zu sein. Die Schwierigkeit der Erklärung der optischen Aktivität von Erdölen im Falle ihrer Entstehung auf anorganischem Wege wird dadurch um kein Jota kleiner, daß wir auf eine ähnliche Schwierigkeit auf einem anderen Gebiete hinweisen. Die organischen Hypothesen brauchen sich aber überhaupt nicht mit dieser Frage zu befassen, da sie über bereits tatsächlich optisch aktives Ausgangsmaterial verfügen. Es ist hier übrigens noch ein wichtiger Umstand nicht außer acht zu lassen. Von den uns bekannten asymmetrischen Faktoren, die auf der Erdkugel wirksam sind, ist es nur einer, für welchen die Annahme zulässig (wenn auch noch nicht streng bewiesen) ist, daß unter seiner Wirkung die optische Aktivität entstanden sein konnte: es ist das polarisierte Himmellicht im Verein mit dem Magnetfeld der Erde (also sog. zirkularpolarisiertes Licht, vgl. Byk: Zeitschr. f. physikal. Chem. 49, 641). Die Wirkung solchen Lichtes konnte sich aber natürlich nur auf der Erdoberfläche äußern, also z. B. die Aktivität des Protoplasma zustande bringen; das in der Erdtiefe liegende Erdöl konnte unmöglich durch diesen Faktor beeinflußt werden. Die Asymmetrie des Magnetfeldes der Erde allein, durch welche manche Autoren die Entstehung der Aktivität der Erdöle erklären wollten, reicht aber, wie Byk (l. c.) gezeigt hat, dazu nicht aus.

Es wäre noch daran zu denken, daß die optische Aktivität in ursprünglich inaktiven Erdölen unter der Einwirkung von Mikroorganismen (analog bekannter Methode von Pasteur) oder durch Wechselwirkung mit asymmetrischen Kristallen (Ostromisslenski: Berichte

1910) entstanden wäre; die Gesamtheit unserer Kenntnisse über das Erdöl läßt solche Annahmen als höchst unwahrscheinlich bezeichnen.

Es ist schließlich der Hypothese Chardins zu erwähnen, laut welcher die optische Aktivität von Erdölen während ihrer Migration, durch Auflösen von unterwegs getroffenen animalischen und vegetabilischen Zersetzungsresten, erworben worden sei; diese Erklärung ist schon aus dem Grunde zu verwerfen, daß auch Erdöle, bei welchen jede Migration fehlte, optisch aktiv sind; und dann wäre es wirklich höchst verwunderlich, sollte allen Erdölen Gelegenheit geboten sein, auf ihren Migrationswegen mit organischen Zersetzungsprodukten in Berührung zu kommen.

Wir sehen somit, daß nur die Hypothese des organischen Ursprungs der Erdöle sowohl deren chemische Zusammensetzung, wie auch die merkwürdige Tatsache der optischen Aktivität ganz ungezwungen erklärt, während die anorganischen Hypothesen ohne Krücken der speziell ad hoc konstruierten, experimentell nicht begründeten und wenig wahrscheinlichen Hilfsannahmen nicht auskommen können. Wir werden daher, vom chemischen Standpunkte aus, nicht zögern, der organischen Theorie den Vorzug zu geben, und auch die meisten Geologen scheinen im allgemeinen dieselbe Stellung gegenüber den beiden rivalisierenden Haupthypothesen einzunehmen. Der anfangs betonte, stets etwas problematische Charakter aller historischen Rückblicke in der Naturwissenschaft erlaubt aber nicht, die Möglichkeit in einzelnen Fällen auch der anorganischen Bildungsweise der Erdöle ganz in Abrede zu stellen; solchen Ursprung vertritt z. B. Moissan für das in Riom (Limagne) in der Tiefe von 1200 m gefundene Erdöl, da dieses mit eruptiven Gesteinen in engstem Zusammenhange steht; auch ist die oben erwähnte Annahme Chardins wohl in ihrer Allgemeingültigkeit, nicht aber auch in jedem einzelnen Falle ganz zu verwerfen.

Innerhalb der organischen Hypothese der Erdölbildung entstehen nun weitere Fragen: Welche Organismen haben das Rohmaterial zur Erdölbildung geliefert? Aus welchen chemischen Stoffen bestand dieses Rohmaterial? Welcher Weg hat zur Umwandlung des Rohmaterials in das Erdöl geführt? Eine irgendwie eingehende Besprechung dieser Fragen würde uns in ein Dickicht von Kontroversen verschiedener Hypothesen führen, und da uns der Raum dazu fehlt, will ich mich mit einer kurzen Skizzierung der am besten durchgearbeiteten und wohl auch der verbreitetsten Theorie von Engler begnügen. Auf seine experimentellen Arbeiten sich stützend, erblickt Engler das bei weitem wichtigste Rohmaterial zur Erdölbildung in verschiedenen Fettstoffen (feste und flüssige Fette, Fettwachse und Wachse) untergegangener tierischer und pflanzlicher Lebewesen. Indirekt können daran auch — doch nur in geringem Maße — die Eiweißstoffe durch Abspaltung von Fettsäuren beteiligt sein. Die Hauptmenge der Eiweißstoffe, sowie die übrigen organischen Bestandteile der Tiere und Pflanzen haben sich durch Fäulnis und Verwesung zersetzt, wodurch auch der niedrige Stickstoffgehalt der meisten Erdöle zu erklären ist. Der erste Vorgang des Abbaues der eigentlichen Fette (Glyzeride) bestand wahrscheinlich in der Ab-

spaltung des Glyzerins durch Wirkung von Wasser oder Fermenten und in der Ausscheidung freier unlöslicher Fettsäuren. Der Übergang der Fettsäuren, sowie der unzersetzten Fette und Wachse in Erdöl vollzog sich in zwei Stadien: 1. in einer primären, wahrscheinlich langsam verlaufenden gewaltsamen Zersetzung derselben, entweder nach Analogie der Druckdestillation, oder unter Wärmedruckwirkung ohne Destillation; 2. in einem sekundären ganz allmählich vor sich gehenden Wiederaufbau komplexer Moleküle (Schmieröle) durch Polymerisation und Addition, sowie der Bildung von Naphthenen durch Umlagerung aus ungesättigten Spaltstücken der primären Zersetzung, eventuell auch noch der Bildung asphaltartiger Produkte durch Anlagerung von Sauerstoff und von Schwefel. Das primär gebildete, an ungesättigten Verbindungen reiche Produkt der Zersetzung der Fette und Fettsäuren nennt Engler „Protopetroleum".

Die Englersche Theorie der Erdölbildung hat wohl den größten Anklang bei den Erdöltheoretikern gefunden; ich möchte aber nicht unerwähnt lassen, daß viele maßgebende Forscher, die auch auf dem Boden der organischen Theorie der Erdölbildung stehen, die Englerschen Ansichten bestreiten oder nicht in allen Stücken teilen; so erblicken Zaloziecki und Walden in pflanzlichen Harzen einen der wichtigsten Urstoffe der Erdöle; auch in der Deutung des Umwandlungsprozesses der Erdölurstoffe in Erdöl gehen die Meinungen auseinander usw. Neuerdings hat A. Pictet[1]), auf seine bekannten Versuche der Destillation von Kohle in Vakuo fußend, die Hypothese aufgestellt, wonach das Erdöl, wenigstens zum Teil, sich aus Steinkohle, durch langsame Destillation bei niederen Temperaturen, gebildet haben soll. Es ist nicht zu leugnen, daß solches sogenannte „Urteer" (Vakuum- oder Tieftemperaturteer) in seiner Zusammensetzung dem Erdöl viel näher, als das gewöhnliche Steinkohlenteer, kommt. Ob aber die Bildung von Erdöl aus Steinkohle vom geologischen Standpunkte aus als wahrscheinlich zu nennen ist, scheint recht zweifelhaft. Auch scheint mir bei der Beurteilung dieser Frage von chemischer Seite nicht unwichtig zu sein, daß Urteere sehr reich an Phenolen sind, während der Phenolgehalt in den weitmeisten Erdölen außerordentlich klein ist.

Bevor ich die Frage über die Erdölbildung verlasse, will ich noch einige Worte über die Schicksale sagen, die die nun „fertigen" Erdöle weiter erleiden können. Von der Verdampfung und Luftoxydation der Erdöle ist bereits oben die Rede gewesen; es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Prozesse schließlich zur Bildung von Asphalten und (im Falle von paraffinreichen Erdölen) von Ozokerit führen. Ein anderer, wie es scheint, ziemlich häufig vorkommender, Umwandlungsprozeß der Erdöle stellt sich als Folge ihrer Migration ein; wird nämlich ein Erdöl aus seiner Bildungsstätte durch den Druck der unterirdischen Gase oder durch Wasser usw. herausgedrängt, und hat es dabei den Weg durch andere poröse Erdschichten zu machen, so treten in ihm infolge solcher Fil-

[1]) Ann. de chim. et de physique 1918, 10, 249.

tration tiefgehende Veränderungen auf: die schweren, asphaltartigen, ungesättigten, sauren, geschwefelten und gefärbten Bestandteile werden in der Filtrierschicht mehr oder weniger stark zurückgehalten, und das filtrierte Erdöl ist leichter, heller, ärmer an ungesättigten und dergleichen Verbindungen als das Muttererdöl[1]). Nach der zuerst von Day ausgesprochenen Ansicht soll sich auf diese Weise das leichte, helle, an gesättigten Kohlenwasserstoffen reiche pennsylvanische Erdöl aus dem schweren, dunklen, schwefel- und asphaltreichen Erdöl von Ohio gebildet haben; Kwitka, Herr, Rakusin u. a. nehmen einen ähnlichen Ursprung des sogenannten „weißen" (zum Teil wirklich ganz farblosen, gewöhnlich aber nur lichtgelben bis braunen) Erdöles von Ssurachany aus demjenigen von Bibi-Eybat an, usw. Hier muß ich aber wiederum darauf hinweisen, daß auch die Migrationstheorie nicht allerseits anerkannt ist und z. B. in Höfer einen auf rein geologische Gründe sich stützenden Gegner gefunden hat[2]).

Schließlich sei noch einer, allerdings bisher nur selten angetroffenen und auch wenig ergiebigen Bildungsweise von leichten Erdölen erwähnt: durch Destillation der niedrig siedenden Bestandteile der tief gelegenen Erdöle und Kondensation der Dämpfe in oberen, kälteren Schichten. Einen solchen Fall beobachtete vor einiger Zeit Strijow[3]) in Grosny, wo er im Separator eines mit Gasausnutzung arbeitenden Bohrloches ein wasserklares, zum größten Teil bis 120° siedendes Öl vom spez. Gew. 0,724 auffand.

II. Fabrikation.

A. Vorbehandlung.

In den weitmeisten Fällen läßt sich das Erdöl, so wie es aus den Bohrlöchern gewonnen wird, nicht direkt destillieren, da es wasserhaltig ist und der Wassergehalt beim Destillieren erstens ein Überschäumen und Überwerfen des Ölguts aus den Kesseln zur Folge hat, zweitens da das Wasser im Erdöl stets salzhaltig ist, auch leicht zur Bildung von Krusten auf den Kesselwänden führt. In vielen Fällen läßt sich das Wasser aus dem Erdöl schon durch einfaches Stehenlassen, eventuell unter schwachem Anwärmen, praktisch vollständig genug abscheiden. Eine schwache Bewegung des Öls wird wohl dem Absetzen des Wassers förderlich sein, indem dadurch die kleinen Wassertröpfchen in Berührung

[1]) Die Filtration der Erdöle und Erdölprodukte durch poröse Schichten wird weiter eingehend besprochen werden.

[2]) Auch vom rein chemischen Standpunkte aus ist eine große Vorsicht bei der Anwendung der Migrationstheorie geboten. Gegen die im Text erwähnte Annahme des Ursprunges des Ssurachany-Erdöls aus dem Erdöl von Bibi-Eybat spricht z. B. der relativ hohe Gehalt des ersteren an aromatischen Kohlenwasserstoffen, die sonst bei der Filtration zurückgehalten werden; auch der Umstand, daß die Benzinfraktionen des Ssurachany-Erdöles bedeutend schwerer sind als die entsprechenden des Bibi-Eybatschen Rohöls.

[3]) Petr. Rev. 1910, 303.

miteinander gebracht werden und somit zu größeren Zusammenzufließen Gelegenheit erlangen.

Oft genug aber hat man es mit Erdölemulsionen zu tun, von denen im Kap. B 3 des ersten Abschnitts die Rede war, und da ist man genötigt, verschiedene Kunstgriffe anzuwenden, um diese Emulsionen zu zerstören, d. h. sie in Öl und Wasser zu scheiden. Ohne in Einzelheiten einzugehen, will ich die häuptsächlichsten hierher gehörenden Verfahren vom theoretischen Standpunkte aus besprechen. Sie lassen sich zweckmäßig in rein physikalische und physikalisch-chemische einteilen.

Die wichtigsten der rein physikalischen sind wohl die elektrischen, und zwar in zwei grundsätzlich verschiedenen Ausführungsformen: mit Wechsel- und mit Gleichstrom. Die zuerst von Cottrell[1]) vorgeschlagene Ausscheidung vom Wasser aus Erdölen mittels Wechselstrom gründet sich auf die Erscheinung, daß die im Erdöl suspendierten und ganz regellos verteilten, winzigen Wassertröpfchen im elektrischen Felde sich nach den Kraftlinien des Feldes richten und kettenartig anordnen, wie es z. B. bekanntlich auch Eisenspäne tun, wenn man sie in ein Magnetfeld bringt. Dadurch kommen aber einzelne Tröpfchen näher aneinander und erhalten die Möglichkeit, unter sich zu größeren zusammenzufließen: die Folge davon ist natürlich ein schnelleres Absetzen des Wassers. Das Verfahren von Cottrell hat sich, besonders in Amerika, sehr gut eingeführt; es erfordert allerdings eine hohe Stromspannung von etwa 10000 Volt (die nötige Spannung hängt übrigens natürlich von den Dimensionen der Apparate ab) und somit eine entsprechend gute Isolation der Apparate; die Leistung der letzteren ist aber sehr gut (300 bis 1000 Barrels[2]) pro Tag für einen Apparat von 8 Fuß Höhe und 3 Fuß Durchmesser) und der Kraftverbrauch gering: 5 bis 75 Wattstunden pro 1 Barrel entwässertes Öl.

Ein ganz anderes Prinzip liegt dem Gleichstromverfahren von Seifert und Brady[3]) zugrunde: hier wird das in Öl suspendierte Wasser durch den Strom zu einer der beiden Elektroden geführt und ausgeschieden; es ist der Prozeß der elektrischen Übertragung oder sogenannten „Kataphorese". Dieser Prozeß kommt bekanntlich dadurch zustande, daß die in einer Flüssigkeit suspendierten festen oder flüssigen Teilchen stets elektrische Ladungen auf sich tragen und daher im elektrischen Gleichstromfelde zu der entgegengesetzt geladenen Elektrode wandern. Diese Wanderungsgeschwindigkeit ist dem Potentialgefälle des elektrischen Feldes (d. h. der an den Elektroden angelegten Spannung, dividiert durch den Abstand der Elektroden) proportional, so daß die Entwässerung um so schneller vor sich geht, je höher die Spannung. Praktisch gute Resultate sollen sich mit einer Spannung von 250 Volt beim Elektrodenabstand von 2 Zoll erzielen lassen.

Eine größere Verbreitung scheint in der letzten Zeit auch die Behandlung von Erdölemulsionen in sogenannten Überzentrifugen zu finden, also Zentrifugen mit einer sehr großen Zahl Umdrehungen: etwa 17000

---

[1]) U. S. A. Pat. 987115, 1911.
[2]) Also etwa 48 bis 160 Tonnen.
[3]) U. S. A. Pat. 1290369, 1919.

pro Minute. Da die Zentrifugalkraft bekanntlich, bei gleichem Radius, dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional zunimmt, so ist die Leistungsfähigkeit solcher, übrigens ununterbrochen arbeitenden, Zentrifugen recht groß — etwa 100 bis 200 Barrels (etwa 16 bis 32 Tonnen) pro 24 Stunden. Damit die Ausscheidung von Wasser schneller vor sich gehe, ist es (wie übrigens auch bei den elektrischen Verfahren) zweckmäßig, das Öl etwas vorzuwärmen, um es dünnflüssiger zu machen.

Auch einfaches Erhitzen wird hier und da zur Scheidung von Erdölemulsionen in Anwendung gebracht, was allerdings ziemlich kostspielig ist. Man bedient sich dazu gewöhnlich des überhitzten Dampfes, den man durch geschlossene Schlangenröhren streichen läßt. Wie aber Ayres[1]) ganz richtig bemerkt, ist solche Arbeitsweise wenig zweckmäßig, da die mit den heißen Dampfröhren in Berührung kommenden Wassertropfen sofort verdampfen und der Wasserdampf in den weniger heißen Schichten des Erdöls sich wieder — und zwar zu noch kleineren, also schwerer absetzbaren Tröpfchen — kondensiert. Viel ratsamer ist es daher, die Anwärmung des wasserhaltigen Erdöls mittels direkten, nicht überhitzten Dampfes zu bewerkstelligen, den man in die am Boden des Absetzgefäßes befindliche Wasserschicht eintreten läßt: auf diese Weise wird das Öl langsam erwärmt, wobei Wärmekonvektionsströme entstehen, die das Zusammenfließen der kleinen Wassertröpfchen zu größeren begünstigen.

Vor einigen Jahren ist auch der Vorschlag gemacht worden, die Erdölemulsionen durch Erhitzen unter Druck, bei Temperatur von etwa 130°, zu zerstören, was entweder in Autoklaven, oder auch in kontinuierlich arbeitenden Druckröhren zustande gebracht werden kann[2]). Hiermit gehen wir, wie ich glaube, zu den physikalisch-chemischen Verfahren der Emulsionscheidung über, denn der Mechanismus dieses Druckprozesses scheint folgender zu sein. Wie im Kapitel über die Oberflächenspannung auseinandergesetzt, sind es die die Wassertröpfchen umhüllenden Harz- und Seifenhäutchen, die das Zusammenfließen von Tröpfchen untereinander und somit das Absetzen von Wasser erschweren, bzw. ganz verhindern. Nun lassen sich diese Häutchen durch starkes Erhitzen vom Öl auflösen; bzw. gehen die Harze und Seifen aus dem hochkolloiden in einen viel weniger stark disperen Zustand über, wodurch ihre Adsorption an der Oberfläche der Wassertröpfchen und somit die Festigkeit der Adsorptionshäutchen entsprechend heruntergeht.

Höchst interessante und zum Teil auch praktisch erfolgreiche physikalisch-chemische Verfahren zur Zerstörung von Erdölemulsionen gründen sich auf Zusatz kleiner Mengen verschiedener chemischer Reagenzien, welche eine Veränderung der Oberflächenspannung zwischen Öl und Wasser mit sich bringen. Dazu gehören in erster Linie Seifen der Fett- oder Sulfosäuren, auch Leim, Stärke und dergleichen hydrophile Kolloide[3]).

---

[1]) Journ. of the ind. eng. chem. 1921, 1011.

[2]) v. Pilat und Piotrowski: Chem. Zentralbl. 1919 II 30.

[3]) Vgl. z. B. Sherrick: Journ. of the ind. eng. chem. 1921, 1010. Ein speziell zu diesem Zweck patentiertes und, wie es scheint, viel gebrauchtes Präparat,

Die Wirkung dieser Zusätze wird uns klar, wenn wir uns des von Bancroft (s. S. 127) aufgestellten Prinzips der Emulsionsbildung erinnern. In den weitmeisten Erdölemulsionen ist das Wasser die disperse Phase, weil die Adsorptionshüllen aus hydrophoben Harzstoffen oder ebenfalls hydrophoben Kalknaphthenseifen bestehen. Setzt man nun solcher Emulsion ein antagonistisch wirkendes, also hydrophiles Kolloid hinzu, so wird bei gewissem Mengenverhältnis die emulsionbildende Wirkung der Harze und dergleichen paralysiert; die Harzhäutchen gehen auseinander und die Wassertropfen fließen leichter zusammen. Ein zu großer Zusatz des hydrophilen Kolloids ist aber wiederum schädlich, weil da Häutchen aus diesem letzteren gebildet werden und eine Emulsion — jetzt mit Öl als disperser Phase — von neuem entsteht.

Eine gewisse Ähnlichkeit mit dem zuletzt besprochenen Verfahren bietet ein anderes, wo man von Phenol und dergleichen Stoffen Gebrauch macht[1]). Da Phenol die Oberflächenspannung zwischen Öl und Wasser bedeutend heruntersetzt, so muß es sich auch an der Grenze dieser Flüssigkeiten stark adsorbieren lassen; es verdrängt daher zum Teil die Harzstoffe aus dieser Grenzfläche, d. h. wirkt auf die Harzhäutchen zerstörend. Hartnäckige, sogar durch Druckerhitzen nicht zu scheidende Erdölemulsionen ließen sich bei 40° mit 0,1 bis 0,3%, und beim Erhitzen über 100° — selbst mit 0,01% technischer Karbolsäure zerstören.

Hierher gehört auch möglicherweise das Verfahren von Berkhahn[2]), welches sich zur Scheidung von kalkseifenhaltigen Erdölemulsionen, wie z. B. der aus dem Bibi-Eybatschen Öl, ausgezeichnet bewährt hat und welches darin besteht, daß der Emulsion eine kleine Menge (z. B. 0,5%) freier Naphthensäuren, eventuell unter schwachem Erwärmen, zugesetzt wird. Da Naphthensäuren die Oberflächenspannung zwischen Wasser und Öl stark heruntersetzen, so kann ihre Wirkung derjenigen von Phenol und dergleichen ähnlich sein. Nicht ausgeschlossen aber ist es auch, daß Naphthensäuren rein chemisch wirken, indem sie mit den neutralen Kalkseifen öllösliche saure Seifen bilden.

Zu den physikalisch-chemischen Verfahren gehört auch die Scheidung von Erdölemulsionen durch Filtration über verschiedenen porösen, bzw. gepulverten Stoffen. Bildet Wasser die äußere Phase, so filtriert man über Stoffe, welche sich mit Wasser besser als mit Öl benetzen lassen (nach Hatschek soll sich dazu besonders gut das Kalziumkarbonat eignen); ist Wasser die disperse Phase, so muß zum Filtermaterial ein Stoff gewählt werden, der durch Öl besser als durch Wasser benetzbar ist (z. B. das Pyrit). In beiden Fällen geht, bei nicht allzugroßem Druck, nur die besser benetzende Flüssigkeit durch das Filter durch, während die andere auf dem Filter zurückgehalten bleibt. Bisher scheint übrigens diese, an und für sich einfache Methode keine praktische Bedeutung erlangt zu haben — wohl, weil sich die Filter zu rasch verstopfen.

---

sogenanntes „Tret-O-Lite" besteht aus: 83% Na-Oleat, 5,5% Na-Resinat, 5% Na_2SiO_3, 4% Phenol, 1,5% Paraffin (Matthew und Crosby: ibid. 1015).

[1]) Kuczynski: Petroleum 19, 420. [2]) Russ. Priv. 26675.

Schließlich sind noch die Versuche Sherriks zu erwähnen, bei welchen die Scheidung einer Erdölemulsion durch Zusatz von Säuren (HCl, H_2SO_4 oder $C_2H_4O_2$) oder auch von Eisenchlorid gelang. Es handelte sich um die bereits auf der S. 128 erwähnte Texassche Emulsion mit negativ geladenen Wassertröpfchen; der Zusatz von genannten Stoffen mit bekanntlich stark adsorbierbaren Kationen hatte die Entladung der Wassertropfen und somit ihr leichteres Zusammenfließen zur Folge [1]).

B. Destillation.

Die Destillation ist die Hauptgrundlage der Erdölbearbeitung. Die Ausscheidung aller Erdölprodukte aus dem Rohöl geschieht gegenwärtig fast ausschließlich durch Destillation, und wenn die verschiedenen Destillate und Destillationsrückstände, um den Wert der fertigen Produkte zu erlangen, noch den chemischen Prozessen der Raffination unterworfen werden müssen, so hängen doch sowohl der Verlauf und die Kosten dieser Raffinationsprozesse, wie die Güte der fertigen Produkte wesentlich vom Gange der Destillation ab. Die Destillation ist zur Zeit auch der kostspieligste Prozeß bei der Fabrikation der meisten Erdölprodukte, so daß hier dem Techniker für seine Bestrebungen zur Verbesserung der ökonomischen Verhältnisse der Erdölindustrie noch ein weites Feld offen steht. Schließlich ist die Destillation auch ein Prozeß, an den sich viele interessante wissenschaftliche Fragen knüpfen, von denen so manche noch ungenügend durchgearbeitet geblieben ist. Ich werde mich daher im folgenden bemühen, die Theorie der verschiedenen Destillationsmethoden sowie die bei der Destillation sich abspielenden Vorgänge möglichst vollständig zu besprechen. Die konstruktiven Fragen werde ich allerdings, dem allgemeinen Plane des Buches gemäß, beiseite lassen.

1. Dampfdestillation.

Unter Dampfdestillation versteht man diejenige Arbeitsweise, bei der die Destillation eines Öles durch Einleiten von Dampf einer anderen Flüssigkeit, gewöhnlich von Wasserdampf, befördert wird. Diese Beförderung äußert sich einerseits in der Beschleunigung des Prozesses, andererseits in der Erniedrigung der Destillationstemperatur. Da die Erdölkohlenwasserstoffe beim Erhitzen, wie wir weiter näher sehen werden, verschiedenartige Zersetzungen erleiden, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur, so ist die Möglichkeit der Erniedrigung der Destillationstemperatur von sehr großer Bedeutung, besonders für die hochsiedenden Öle. In der Erdölindustrie wird daher die Destillation im allgemeinen nur bei den niedrig siedenden, Benzin- bzw. Gasolinfraktionen ohne Wasserdampf ausgeführt, für höhere Fraktionen dagegen (von Kerosin angefangen) zur Dampfdestillation Zuflucht genommen.

Die Ansichten über die Wirkungsweise des Wasserdampfes bei der Destillation sind noch sehr geteilt. Ich werde zuerst diejenige ausein-

[1]) Bei zu großem Zusatz von $FeCl_3$ trat eine Umladung ein, und es entstand wieder eine Emulsion.

andersetzen und begründen, die ich für richtig halte, dann auch die anderen zu Worte kommen lassen und prüfen.

Vor allem zwei Worte über die Art und Weise, wie man den Wasserdampf zur Wirkung gelangen läßt. Dies geschieht so, daß man am Boden des Destillierkessels durchlöcherte, der Form des Bodens angepaßte Röhren legt und diese mit der Dampfleitung verbindet. Ein vor dem Eintritt des Rohres in den Kessel in die Leitung eingeschaltetes Ventil erlaubt, die Dampfzufuhr genau zu regulieren. Der Wasserdampf tritt somit in das Öl unten in Form von zahlreichen kleinen Blasen ein und steigt sofort nach oben, die ganze Dicke der Ölschicht durchstreifend. Jede Wasserdampfblase stellt nun einen Raum vor, in den hinein eine Verdampfung des seine Wandungen bildenden Öles stattfinden kann; nach dem Gesetze von Dalton spielt die Wasserdampfblase für die Öldämpfe die Rolle eines Vakuums, d. h. kann in sich so viel Öldämpfe aufnehmen, als es der Dampftension des Öles bei der gegebenen Temperatur entspricht. Nehmen wir an, das Öl habe bei der gegebenen Temperatur eine Dampftension von 400 mm Hg und die Verdampfung des Öles gehe außerordentlich schnell vor sich, so daß der Druck der Öldämpfe gleich 400 mm innerhalb der Wasserdampfblase sich momentan beim Eintritt der letzteren in das Öl bilde. Da der Wasserdampf, um aus den Röhrenöffnungen in den Destillierkessel hineintreten zu können, den auf dem Boden des Kessels lastenden Druck zu überwinden hat, muß seine Tension im Moment der Blasenbildung etwas größer sein als der Atmosphärendruck + Gewicht der Ölsäule im Kessel, also z. B. gleich 820 mm Hg. Würde die Wasserdampfblase unausdehnbar sein, so würde in ihr, nach der Sättigung mit den Öldämpfen, der Gesamtdruck 1220 mm Hg betragen (einen ähnlichen Überdruck beobachten wir z. B. beim Öffnen einer mit Äther, Benzin und dergleichen zum Teil gefüllten Flasche). In Wirklichkeit dehnt sich natürlich die Blase aus, bis in ihr der Totaldruck der Wasser- und Öldämpfe auf 760 mm gefallen ist. Ist dies aber geschehen, so beträgt die Partialtension der Öldämpfe in der Blase nicht mehr 400, sondern nur

$$\frac{400 \cdot 760}{1220} = 249 \text{ mm};$$

das Öl muß also, dem Daltonschen Gesetze gemäß, weiter in die Blase hineinverdampfen, bis die Tension seiner Dämpfe wiederum 400 mm erreicht hat. Die Gesamttension innerhalb der Blase steigt somit wieder von 760 auf $760 + (400 - 249) = 911$ mm, die Blase dehnt sich von neuem aus usw., bis sich schließlich innerhalb der Blase eine Totaltension von 760 mm, mit Partialtensionen: 400 mm für die Öl- und 360 mm für den Wasserdampf eingestellt haben wird. Mit dieser Zusammensetzung der sie bildenden Dämpfe gelangt die Blase an die freie Oberfläche des Öles, platzt hier und läßt die Dämpfe in den freien Kesselraum und von hier aus in den Kühler strömen[1]). In Wirklichkeit geht natürlich der

[1]) Damit diese Strömung stattfinde, muß natürlich die Totaltension der Öl- und Wasserdämpfe im Destillierkessel den äußeren Atmosphärendruck um so viel übersteigen, als es zur Überwindung der Bewegungswiderstände in den

Prozeß nicht so vor sich, daß erst innerhalb der Blase ein Druck von 1220 mm gebildet wird und nur dann die Blase sich ausdehnt, sondern die Ausdehnung findet kontinuierlich und gleichzeitig mit der Ölverdampfung statt; das Resultat — die Bildung eines Dampfgemisches mit 400 mm Öl- und 360 mm Wasserdampftension — wird aber dadurch nicht geändert.

Bei der soeben durchgeführten Berechnung habe ich angenommen, daß die Ölverdampfung so schnell geschieht, daß die Öldämpfe ihre volle, der gegebenen Temperatur entsprechende Tension zu erreichen Zeit haben, bis die Dampfblase an der freien Oberfläche angelangt ist. Ob dies in Wirklichkeit geschieht, werde ich weiter besprechen. Hier will ich nur betonen, daß die Zusammensetzung des Dampfgemisches, wie sie soeben berechnet worden, die ideale Grenze zugunsten des Ölgehaltes vorstellt. Der dieser Grenze entsprechende prozentualische Gehalt des destillierenden Gemisches an Öl kann leicht berechnet werden, wenn uns das Molekulargewicht (bzw. das mittlere Molekulargewicht) des Öles bekannt ist; beträgt es z. B. 300, so ist das Verhältnis des Öles zu Wasser, wie 400 . 300 zu 360 . 18, und das destillierende Gewicht enthält etwa 94,9 % Öl und 5,1 % Wasser.

Die Wirkungsweise des Wasserdampfes läßt sich somit folgendermaßen deuten: die Bildung unzähliger kleiner Wasserdampfblasen bringt eine enorme freie Oberfläche innerhalb der Ölmasse zustande, eine Oberfläche, von der aus eine Verdampfung des Öles vor sich geht; die gebildeten Öldämpfe, die an und für sich keine genügende Tension haben würden, um den Atmosphärendruck überwinden, d. h. destillieren zu können, addieren ihre Tension mit der Tension des dazwischen expandierten Wasserdampfes, und da nun die Totaltension des Dampfgemisches den Atmosphärendruck übersteigt, kann sich eine regelrechte Destillation einstellen. Mit anderen Worten: dank der enormen Vergrößerung der Verdampfungsoberfläche und der „Mithilfe" der Wasserdampftension kann eine Destillation des Öles bei Temperaturen vor sich gehen, bei denen die Dampftension des Öles den Atmosphärendruck bei weitem nicht erreicht, die also tief unterhalb der eigentlichen Siedetemperatur des Öles liegen.

Der praktische Erfolg der Dampfdestillation besteht also in der Erniedrigung der Destillationstemperatur, was für die mögliche Vermeidung jeglicher Zersetzung von großer Wichtigkeit ist. Ein anderes Moment kommt noch hier helfend mit. Der Wasserdampf ruft ein äußerst lebhaftes Wallen der ganzen Ölmasse hervor, wodurch jeglicher Stauung und dem Anbrennen der äußeren Ölschichten an den heißen Kesselwandungen vorgebeugt wird; um diesen Effekt zu erhöhen, gibt man den Öffnungen der Dampfröhre eine solche (etwas schräge) Richtung, daß die Dampfstrahlen gegen die Kesselwandungen anprallen und sie gewissermaßen bespülen. Zum Teil vielleicht erstreckt sich diese schützende Wirkung des Wasserdampfes auch auf den Dampf-

---

Kühlern erfordert wird; da dieser Überdruck unter gewöhnlichen Umständen nicht bedeutend ist, rechne ich hier, der Einfachheit halber, mit 760 mm.

raum des Kessels, indem hier eine kleinere Anzahl Ölmoleküle mit den heißen Kesselwandungen in Berührung kommt.

Sehe ich somit in der Dampfdestillation nichts anderes als eine enorm gesteigerte Verdampfung mit Nachschub der Öldämpfe durch den Druck des Wasserdampfes, so stehen die meisten Autoren auf einem ganz anderen Standpunkte. Am meisten verbreitet ist die letzthin von Gräfe[1]) vertretene Ansicht, nach der wir es bei der Dampfdestillation nicht mit Verdampfen, sondern mit Sieden des Öles zu tun hätten. Wie z. B. Gräfe sich ausdrückt, „beruht die Dampfdestillation darauf, daß sich die Spannungen von Dämpfen, die in entsprechenden Flüssigkeiten nicht löslich sind, addieren, jede Flüssigkeit also nur einen geringeren Druck nötig hat, um im Gemische zu sieden."

Das Wesen der Differenz zwischen dieser Ansicht und der von mir vertretenen wird klar, sobald wir den Unterschied zwischen Verdampfen und Sieden richtig erfassen. Diese beiden Prozesse lassen sich folgendermaßen definieren: das Verdampfen ist Bildung von Dämpfen einer Flüssigkeit (oder auch eines festen Körpers) von ihrer freien Oberfläche aus; das Sieden ist Bildung von Dämpfen einer Flüssigkeit innerhalb ihrer ganzen Masse, gewöhnlich vom Boden aus, wo die Wärmezufuhr am stärksten ist. Verdampfung geht — mit verschiedener Intensität — bei jeder Temperatur vor sich; Sieden erfordert bei gegebenem äußeren Druck eine ganz bestimmte Temperatur, bei der eben die Dampftension der Flüssigkeit dem äußeren, auf der Oberfläche der Flüssigkeit lastenden Druck gleich wird oder, strenger gesagt, diesen Druck um ein ganz weniges übersteigt. Nimmt man daher an, daß bei der Dampfdestillation ein Sieden des Öles stattfindet, so gibt man damit zu, daß der nun auf der Oberfläche lastende Druck entsprechend kleiner geworden, in unserem oben durchgeführten Beispiele also von 760 auf 400 mm gefallen ist. Diese Entlastung soll eben durch die Zufuhr des Wasserdampfes hervorgerufen werden. Wenn man sich aber erinnert, daß nach der kinetischen Gastheorie der Druck eines Gases oder eines Dampfes durch den Anprall seiner Moleküle hervorgerufen wird; daß dieser Druck dem Quadrat der Molekülgeschwindigkeit proportional ist; daß die mittlere Geschwindigkeit der Wasserdampfmoleküle z. B. bei 200° etwa 800 m pro Sekunde erreicht, während die Geschwindigkeit des Wasserdampfstromes in der Destillierblase etwa 25 m pro Sekunde ist, so wird man zugeben müssen, daß die druckentlastende Wirkung der Dampfbewegung minimal ist. Es kann aber von solcher Wirkung nur in bezug auf die Bewegung, nicht auf die Tension des Wasserdampfes die Rede sein; denn für das Öl bleibt sich gleich, ob der freie Raum über seiner Oberfläche mit Luft oder Wasserdampf gefüllt ist, und der Umstand, daß Wasserdampf durch das Öl und durch diesen Raum hindurchstreicht, kann (abgesehen von der soeben zugegebenen minimalen Wirkung) auf das Verhalten der nicht in Berührung mit den Dampfblasen kommenden Ölteilchen keinen Einfluß ausüben. Mit anderen Worten: auch bei der Wasserdampfzu-

[1]) Petroleum 3, 1128.

fuhr kann eine Verdampfung nur an der freien Oberfläche des Öles[1]), nicht aber in der übrigen Ölmasse stattfinden, d. h. kann sich kein Sieden einstellen, solange nicht die eigene Dampftension des Öles den Atmosphärendruck erreicht hat. Es genügt übrigens, die Dampfdestillation in einem Glaskolben zu beobachten, um sich von der Richtigkeit des Gesagten zu überzeugen: man tauche zu dem Zweck das dampfzuführende Rohr bis etwa in die Mitte der Ölschicht ein; man wird da sehen, daß, während die Destillation ganz flott vor sich geht, keine einzige Dampfblase vom Boden des Kolbens hinaufsteigt.

Es könnte manchem scheinen, daß die Frage, ob die Dampfdestillation eine Verdampfung oder ein Sieden sei, ganz unwesentlich und eigentlich nichts weiter als ein Wortstreit ist. Ich glaube es nicht. Denn erstens ist es immer gut, nicht nur die äußere Seite eines Prozesses, sondern womöglich auch seinen „inneren Mechanismus" zu kennen. Zweitens aber lassen sich auf Grund dieser oder jener Beantwortung der hier gestellten Frage auch verschiedene praktische Schlußfolgerungen ziehen. Besteht die Wirkung des Wasserdampfes in der Verminderung des auf der Öloberfläche lastenden Atmosphärendruckes, so würde es möglich sein, denselben Effekt auch beim Verlegen der Dampfröhren an die freie Oberfläche des Öles zu erreichen, was aber durchaus nicht der Fall ist; die Wirkung des Wasserdampfes auf die Destillation ist vielmehr bei solcher Anordnung sehr schwach; der Wasserdampf kann eben hier nur die an der Oberfläche des Öles sich bildenden Öldämpfe mit sich reißen.

Ein anderer Punkt, wo die Differenz der beiden Ansichten zu verschiedenen Schlußfolgerungen führt, betrifft den Einfluß der Intensität der Heizung auf den Verlauf der Destillation. Wenn eine Flüssigkeit siedet, können wir die Intensität der Heizung in ziemlich weiten Grenzen variieren, wobei die Temperatur der Flüssigkeit, wenn man für die Vermeidung der sogenannten Überhitzung sorgt, fast konstant bleibt; die größere Intensität der Heizung hat ein stärkeres Sieden und eine schnellere Destillation zur Folge und umgekehrt. Ganz anders ist es bei der Dampfdestillation; hier zieht eine stärkere Heizung sofort eine Temperatursteigerung des Öles nach sich, und wenn wir die Destillation, ohne die Temperatur steigen zu lassen, beschleunigen wollen, so können wir es nur auf die Weise erreichen, daß wir gleichzeitig energischer heizen und entsprechend größere Mengen Wasserdampf durch das Öl streichen lassen: dann erst wird die in erhöhtem Maße zugeführte Wärme zur Verdampfung des Öles ohne Temperatursteigerung verbraucht werden können. Und umgekehrt: bleibt bei der Dampfdestillation die Intensität der Heizung unverändert, so zieht eine erhöhte Dampfzufuhr ein Fallen, eine verminderte Dampfzufuhr ein Steigen der Temperatur des Öles nach sich; denn im ersten Falle steigt die Intensität der Verdampfung, und ein größerer Teil der zugeführten Wärme wird in Form von latenter Wärme der Öldämpfe

[1]) Zur freien Oberfläche der Öle sind aber natürlich auch die die Dampfblasen begrenzenden Flächen zu zählen!

gebunden; im zweiten — geht die Verdampfung zurück, und ein größerer Teil der Wärme wird zur Temperaturerhöhung des flüssigen Öles verbraucht.

Wie ich schon oben bemerkt habe, ist die vollständige Sättigung der Wasserdampfblasen mit Öldämpfen nur ein idealer Grenzfall; um die Praxis möglichst nahe dieser Grenze zu bringen, wüßte die Siedetheorie der Dampfdestillation folgerichtig nur ein Mittel zu empfehlen — ein stärkeres Erhitzen, da eben dadurch das Sieden intensiver wird. Wenn man aber eine Temperatursteigerung vermeiden will, so ist auf diesem Wege nichts zu erreichen; umgekehrt: wir würden dann gezwungen sein, die Dampfzufuhr zu verstärken, wodurch die Sättigung natürlich sich noch unvollständiger gestalten müßte. Die von mir vertretene Ansicht findet dagegen den Ausweg in einer möglichst weitgehenden Vergrößerung der verdampfenden Oberfläche, also z. B. in der Zerstäubung des Ölgutes u. dgl., worauf verschiedene Destillationsverfahren tatsächlich hinzielen[1]).

Der berühmte Schöpfer der russischen Schmierölindustrie, V. Ragosin, hat bei der Beurteilung der Wirkungsweise des Wasserdampfes ein anderes Moment hervorgehoben: die saugende, vakuumbildende Wirkung der Dampfblasen, analog z. B. der bekannten Körtingschen Düse. Wenn man aber bedenkt, daß im Körtingschen Vakuumapparat ein Arbeitsdruck von 50 Pfund nötig ist, um ein Vakuum von etwa 600 mm Hg hervorzurufen, so werden wir den mit einem Überdruck von etwa 2 Pfund aus den Rohröffnungen austretenden und in ihrem Auftriebe durch die Ölschicht sofort gehemmten Dampfblasen keine irgendwie bedeutende saugende Kraft zuerteilen dürfen.

Die Zuhilfenahme von Wasserdampf gibt uns die Möglichkeit, Öle bei Temperaturen zu destillieren, die tief unter ihren Siedetemperaturen liegen. Von dem Punkte an, wo das Öl sichtbare Dämpfe zu entwickeln beginnt, und bis zu seinem Siedepunkt können wir eine beliebige Temperatur als Destillationstemperatur wählen, und die praktische Wahl hat sich nur nach zwei Punkten zu richten: einerseits ist es gut, um Zersetzungen zu vermeiden, bei möglichst niedriger Temperatur zu destillieren; andererseits ist der Verbrauch an Wasserdampf um so kleiner, je höher die Temperatur. Wenn wir beim idealen Grenzfalle bleiben, so enthält das von der Oberfläche austretende Wasseröldampfgemisch, wie oben gezeigt wurde, so viel Öldampf, daß es der Dampftension des Öles bei der betreffenden Temperatur entspricht, das übrige ist Wasser. Ist uns die Dampftensionskurve eines Öles bekannt, so können wir die theoretische Zusammensetzung des Ölwasserdampfgemisches für jede Temperatur berechnen. Gewöhnlich ist es in der Praxis nicht der Fall, und man sucht einfach den Wasserdampfverbrauch auf das Minimum zu reduzieren, d. h. läßt die Temperatur des Öles so hoch steigen, als es eben noch ohne zu starke Zersetzung geht. Da das Erdöl kein chemisches Individuum, sondern

---

[1]) Vgl. z. B. die Verfahren von Adiassewitch, Seidenschnur, Koehn u. a. in Singers „Technologie des Erdöls".

ein Gemisch sehr zahlreicher Körper ist, so bleibt natürlich seine Dampftension während der Destillation bei gleichbleibender Temperatur nicht konstant, sondern nimmt stetig ab. Die Dampfdestillation des Erdöls kann daher auf dreierlei Weise geführt werden: 1. isothermisch, d. h. durch Einhalten einer konstanten Temperatur — dann nimmt der Ölgehalt im Ölwasserdestillat stetig, und zwar schnell ab, d. h. der Wssserdampfverbrauch, bezogen auf einen Gewichtsteil des abdestillierten Öles, nimmt für höhere Fraktionen stark zu; 2. durch Einhalten eines konstanten Gewichtsverhältnisses von Wasser zum Öl — dann nimmt die Temperatur während der Destillation schnell zu, und bei höheren Fraktionen treten leicht Zersetzungen ein; 3. durch allmähliches Steigen sowohl der Temperatur wie des Wasserverbrauchs — dies ist die übliche Arbeitsweise in der Praxis. So wird z. B. in Baku meist so destilliert, daß der Wasserdampfverbrauch für Kerosin etwa 25% (vom Kerosingewicht), für leichte Schmieröle etwa 50%, für Zylinderöle 100% und mehr beträgt, während die Temperatur innerhalb der Flüssigkeit von 150 bis etwa 400° steigt. Ich will aber noch einmal ausdrücklich betonen, daß wir Zylinderöle auch bei niedrigeren Temperaturen oder mit kleinerem Wasserdampfverbrauch abdestillieren können — falls wir im ersten Falle einen größeren Wasserdampfverbrauch, im zweiten — eine höhere Temperatur mit in Kauf nehmen wollen.

Eine interessante, wissenschaftlich bisher noch nicht genügend untersuchte Frage der Dampfdestillation ist die, auf welche Temperatur der Wasserdampf vor seinem Eintritt in den Destillierkessel überhitzt werden soll. Daß eine Überhitzung überhaupt nötig ist, wird allgemein angenommen; denn beim gesättigten Dampf ist immer die Gefahr da, daß er verflüssigtes Wasser mit sich in den Kessel hineinbringt, das hier dann momentan verdampft und dadurch sogenannte Überwürfe des Öles und selbst Explosionen verursachen kann. Theoretisch kommen aber hier noch zwei Punkte in Betracht. Je heißer der Wasserdampf, um so größer ist unter gleichem Drucke das Volumen seiner Gewichtseinheit, d. h. um so kleiner das Gewicht eines gegebenen Volumens; da aber bei der Wirkung des Wasserdampfes beim gleichen Druck nur sein Volumen und nicht das Gewicht in Betracht kommt (eine Blase bestimmter Größe kann, unabhängig von ihrem Gewicht, eine bestimmte Menge Öldampf in sich aufnehmen), so muß der Verbrauch an Wasserdampf ceteris paribus mit steigendem Grade seiner Überhitzung abnehmen. Zweitens muß mit steigender Temperatur des Wasserdampfes die Geschwindigkeit, mit der die Ölmoleküle in die Dampfblase hineindiffundieren, zunehmen[1]), d. h. die Zusammensetzung des Wasserdampfgemisches sich dem idealen Grenzfalle nähern. Von beiden Gesichtspunkten aus ist somit zu erwarten, daß eine und dieselbe Menge Wasserdampf um so größere Arbeit leistet (d. h. um so

[1]) Der Diffusionskoeffizient D_t eines Gases oder Dampfes relativ zu einem und demselben Medium bei der Temperatur t^0 ist gleich $D_0\ (1 + t/273)^m$, wo m sowohl von der Natur des diffundierenden Dampfes, wie von dem Medium abhängt.

mehr Öl mit sich nimmt), je höher sein Überhitzungsgrad ist. Andererseits sind von sehr hohen Überhitzungsgraden auch manche praktische Übelstände zu befürchten, so z. B. der Angriff der Rohrleitungen durch Einwirkung des stark überhitzten Wasserdampfes auf Eisen; solcher Angriff ist an den Rohrleitungen der mit Überhitzung arbeitenden Dampfmaschinen (also bei Temperaturen von etwa 300 bis 350°) wiederholt konstatiert worden. Im allgemeinen läßt man den Wasserdampf (wenigstens in Baku) nicht über 250° überhitzen.

Neuerdings hat Offermann[1]) über seine sehr interessanten Versuche der „Kaltdampfdestillation" berichtet, aus denen hervorzugehen scheint, daß ein gar nicht überhitzter, möglichst feuchter, d. h. mit Wassernebel beladener Dampf einen sehr günstigen Einfluß ausübt, indem er die Zersetzungsprozesse während der Destillation stark herunterdrückt. So z. B. sind folgende Resultate bei der Destillation eines Masuts vom spez. Gew. 0,936, Temperatur 168° und $E_{50} = 11{,}5$, erhalten worden:

Naßdampf				Heißdampf (250 bis 400°)			
Ausbeute %	spez. Gew.	Temp.	E_{50}	Ausbeute %	spez. Gew.	Temp.	E_{50}
32,37	0,905	142°	1,61	28,4	0,905	135°	1,82
18,37	0,931	204°	4,50	15,9	0,920	153°	3,75
23,03	0,946	218°	10,30	19,9	0,932	128°	6,58
13,15	0,958	225°	26,30	13,7	—	134°	10,58
10,38	Pech	312°	—	17,1	Pech	245°	—
2,70	Verlust	—	—	5,0	Verlust		—
Pech: Schmelzp. 40°; ganz löslich in C_6H_6.				Pech: Schmelzp. 73°; in C_6H_3 zum Teil unlöslich.			

Aus der Publikation Offermanns ist leider nicht zu ersehen, inwieweit die übrigen Bedingungen, namentlich die Destillationsge-Schwindigkeit, in beiden Fällen unter sich gleich waren. Sollten sich seine Resultate auch weiterhin bestätigen, so wäre ihnen eine sehr große Bedeutung auch für die Fabrikpraxis nicht abzusprechen. Die Erklärung, die der Verfasser seinen Resultaten gibt, ist allerdings sehr verschwommen: die Hauptursache erblickt er in der Erniedrigung der Destillationstemperatur, hervorgerufen durch verstärkte Verdampfung infolge der Expansion der Dampfblasen. Wie mir scheint, wäre eher an eine direkte abkühlende Wirkung des Kaltdampfes auf die verdampfenden Ölmoleküle zu denken.

2. Vakuumdestillation.

Ein zweites Hilfsmittel, das auf die Destillation fördernd wirkt, ist sogenanntes Vakuum oder, besser gesagt, Verminderung des äußeren Druckes. Da das Sieden einer Flüssigkeit sich dann einstellen kann, wenn ihre Dampftension den äußeren, auf der Oberfläche der Flüssigkeit lastenden Gasdruck um ein geringes übersteigt, so versteht sich von selbst, daß die Siedetemperatur um so mehr fällt, je geringer dieser Druck, oder wie man sich gewöhnlich ausdrückt, je stärker das

[1]) Chemiker-Zeit. 1920, 773.

Vakuum ist. Die Erniedrigung der Siedetemperatur für eine bestimmte Abnahme des äußeren Druckes ist aber auch bei einer und derselben Flüssigkeit nicht für alle Druckgebiete konstant, sondern nimmt mit fallendem Drucke stark zu. Dieses läßt sich aus dem Verlaufe der sogenannten Dampftensionskurven leicht verstehen. Trägt man nämlich auf der Abszissenachse die Temperaturen, auf der Ordinatenachse die entsprechenden Dampftensionen einer Flüssigkeit auf, so erhält man zwar für verschiedene Flüssigkeiten sehr verschiedene, zum Teil sogar sich durchkreuzende Kurven, die aber insofern einen und denselben charakteristischen Verlauf zeigen, als sie alle gegen die Abszissenachse sehr stark gewölbt sind. Man ersieht daraus, daß bei kleinen Drucken das Steigen der Dampftension mit wachsender Temperatur sehr schwach, bei hohen Drucken dagegen sehr stark ist. Daraus aber folgt umgekehrt, daß die Erniedrigung der Siedetemperatur bei der Abnahme des äußeren Druckes um einen und denselben Betrag bei höheren Drucken viel schwächer ist als bei den niedrigen, und daß diese Erniedrigung bei sehr kleinen Drucken ganz enorm sein muß. So z. B. fand Krafft[1]) für das n-Heptadekan folgende Werte für Siedepunkte unter verschiedenen Drucken:

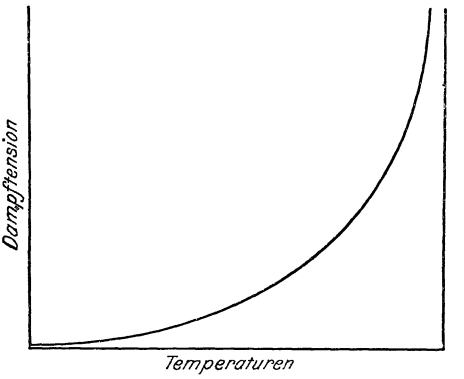


Abb. 2.

Druck	Siedetemperatur
760 mm Hg	303°
100 „ „	223°
50 „ „	201,5°
30 „ „	187,5°
20 „ „	177°
10 „ „	161°
Kathodenlichtvakuum	81°

Die Druckerniedrigung von nur 10 mm Hg hat somit bei der äußersten Evakuierung die Siedetemperatur um denselben Betrag sinken lassen, wie die Verminderung des Atmosphärendruckes um 660 mm Hg, d. h. war 66mal effektiver! Mit Hilfe eines solchen äußersten Vakuums gelang es Krafft, nicht nur viele sehr hochsiedende organische Körper, sondern sogar solche Metalle wie Kupfer zu destillieren.

[1]) Berichte 1896, S. 1317. Als Kathodenlichtvakuum bezeichnet Krafft jene höchsten Stfuen der Verdünnng (etwa 1 . 10^{-6} Atm.), bei denen die Erscheinungen des Kathodenlichtes auftreten. Da aber das Vakuum in diesen Versuchen erst hinter dem Kühler gemessen wurde, so muß der Druck im Destillierkolben selbst, wie Rechenberg (Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation S. 48ff.) nachweist, größer gewesen sein.

Wie ich soeben sagte, sind die Dampfspannungskurven verschiedener Flüssigkeiten im allgemeinen sehr verschieden und lassen sich nicht einem allgemeinen Gesetze unterwerfen. Vergleicht man aber nur chemisch verwandte Körper — wie wir sie in den Kohlenwasserstoffen der Erdöle vor uns haben —, so kann meist mit genügender Annäherung von einer von Dühring aufgestellten Formel

$$\frac{t'_a - t_a}{t'_b - t_b} = K.$$

Gebrauch gemacht werden, wo t'_a und t_a die Siedetemperaturen der einen, t'_b und t_b der anderen Flüssigkeit bei den Drucken p' bzw. p bezeichnen und K eine Konstante ist. Werden die Temperaturen in Graden der absoluten Skala gerechnet, so nimmt die Dühringsche Regel, wie Ramsay und Joung gezeigt haben, eine bequemere Form an:

$$\frac{T'_a - T_a}{T'_b - T_b} = \frac{T_a}{T_b}.$$

Diese Formel erlaubt, die Siedetemperaturen einer Flüssigkeit für einen beliebigen Druck zu berechnen, wenn nur ihre Siedetemperatur für einen einzigen bestimmten Druck bekannt ist und man außerdem über die Dampfspannungskurve irgendeiner anderen, dieser Flüssigkeit chemisch nahestehenden Verbindung verfügt.

Für Kohlenwasserstoffe (und somit auch Erdöle und Erdölfraktionen) kann man sich z. B. der von Joung und Thomas[1]) gut untersuchten Dampfspannungskurve des n-Oktans bedienen, deren einzelne Werte folgende sind:

Dampfspannung	760	100	50	30	20	10	5 mm Hg
Temperatur[2])	125,8°	65,6°	50,2°	39,3°	31,3°	19,1°	7,7°
Erniedrigung der Siedetemperatur		60,2°	75,2°	86,5°	94,5°	106,7°	118,1°

Um die Anwendbarkeit der Formel von Ramsay-Joung zu illustrieren, wollen wir z. B. die Siedetemperaturen des n-Nonadekans für verschiedene Drucke berechnen. Die Siedetemperatur des n-Nonadekans bei 760 mm ist 330° oder im absoluten Maße 603°. Das Verhältnis zur absoluten Siedetemperatur des Oktans ist somit rund 1,5; in diesem Verhältnis müssen somit auch die Erniedrigungen der Siedetemperaturen des Nonadekans und des Oktans für dieselben Druckabnahmen zueinander stehen, und es lassen sich nun folgende Werte für die Siedetemperaturen des Nonadekans berechnen:

Druck	760	100	50	30	20	10 mm Hg
Siedetemperatur berechnet		240°	216°	200°	188°	170°
„ gefunden	330°	248°	226°	212°	200°	178°

Wie man sieht, stehen die berechneten Werte den von Krafft direkt gefundenen ziemlich nahe. Eine, jedenfalls nicht schlechtere Übereinstimmung mit der Berechnung ergibt sich auch für Kohlen-

[1]) Journ. of the chem. soc. (London) 1900, 77, 1145.
[2]) In gewöhnlicher Skala ausgedrückt.

wasserstoffe anderer Reihen. Wir können daher auch für verschiedene Erdölfraktionen den Einfluß verschiedener Vakuumgrade auf die Siedetemperatur annähernd berechnen:

Siedetemperatur der Fraktion unter Atmosphärendruck:	200°	250°	300°	350°	400°	450°	500°
Erniedrigung d. Siedetemperatur für Druck von:							
100 mm Hg	71°	78,9°	86,4°	93,9°	101,4°	108,9°	116,4°
50 „ „	89,1°	98,6°	108°	117,3°	126,5°	135,7°	144,9°
30 „ „	102,5°	113,4°	124,2°	135°,	145,8°	156,6°	167,4°
20 „ „	112°	123,9°	135,7°	147,5°	159,3°	171,1°	182,9°
10 „ „	126,4°	139,8°	153,2°	166,6°	180°	193,4°	206,8°
5 „ „	139,9°	154,8°	169,6°	184,4°	199,2°	214°	228,8°

Wir sehen aus dieser Tabelle, daß mit Hilfe eines guten Vakuums die Destillationstemperatur, besonders der hochsiedenden Öle, ganz enorm heruntergedrückt werden kann. Trotzdem scheint eine solche Arbeitsweise — d. h. Destillation ohne Wasserdampf, nur in hohem Vakuum — bisher keinen Eingang in die Erdölindustrie gefunden zu haben. Dies läßt sich aus verschiedenen Gründen erklären. Vor allem hat man konstruktive Schwierigkeiten zu berücksichtigen: denn einerseits ist es gar nicht leicht, in großen Destillierkesseln mit ihren Systemen von Dephlegmatoren (s. u.) und Kühlern ein hohes Vakuum zu unterhalten; mit einem mäßigen läßt sich aber nicht viel erreichen. Zweitens hat man die Gefahr des Anbrennens der Öle an den heißen Kesselwandungen zu befürchten, eine Gefahr, der bei der Dampfdestillation durch die energische Bewegung des Öles durch den Dampf selbst vorgebeugt wird; bei reiner Vakuumdestillation wären dagegen spezielle Vorrichtungen zur Vermeidung solchen Anbrennens unbedingt nötig. Und schließlich hat man mit Schwierigkeiten zu rechnen, die in den physikalischen Eigenschaften der Öldämpfe wurzeln. Ich meine in erster Linie die große innere Reibung der Dämpfe der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe, dann aber ihre schlechte Wärmeleitfähigkeit. Der erste Umstand erschwert das Entweichen der Dämpfe aus dem Destillierkessel und wirkt stark verlangsamend auf die Destillation. Der zweite erschwert die Verflüssigung der Dämpfe und macht eine Vergrößerung der Kühloberfläche nötig.

3. Kombinierte Destillation mit Wasserdampf und Vakuum.

Die beiden bisher einzeln analysierten Hilfsmittel zur Beförderung der Destillation — Wasserdampf und Vakuum — können auch gleichzeitig benutzt werden. Vom Standpunkte der oben entwickelten Ansichten ist der Mechanismus der kombinierten Vakuum-Wasserdampfdestillation folgendermaßen zu deuten. Es sei T die maximale Temperatur, die wir aus Rücksicht auf mögliche Zersetzungen nicht überschreiten wollen; p die dieser Temperatur entsprechende Dampftension des Öles und M sein Molekulargewicht. Destillieren wir mittels Wasserdampf beim Atmosphärendruck, so ist die ideale Zusammensetzung des destillierenden Öl-Wassergemisches, wie oben gezeigt wurde:

$$pM \text{ Öl} + (760 - p)\ 18 \text{ Wasser},$$

oder es werden pro 1 Teil destillierten Öles $\frac{(760-p)\,18}{pM}$ Teile Wasserdampf verbraucht.

Läßt man jetzt den inneren Gesamtdruck im Destillationskessel auf P heruntersinken, so wird die Zusammensetzung des destillierenden Öl-Wassergemisches gleich

$$pM \text{ Öl} + (P - p)\ 18 \text{ Wasser},$$

oder pro 1 Teil Öl destillieren $\frac{(P-p)\,18}{pM}$ Teile Wasser mit; der Wasserdampfverbrauch verringert sich somit um $\frac{(760-p)\,18}{pM} - \frac{(P-p)\,18}{pM}$ $= \frac{18\,(760-P)}{pM}$ Teile pro 1 Teil Öl. Wir sehen daraus, daß man durch Benutzung des Vakuums am Wasserdampf um so mehr spart, je größer das Vakuum (was selbstverständlich ist) und je geringer die eigene Dampftension des Öles, d. h. je niedriger die Temperatur, bei der destilliert werden soll.

Hat man umgekehrt den Wasserdampfverbrauch fixiert, so läßt sich durch gleichzeitiges Vakuum die Destillationstemperatur entprechend erniedrigen. Die Durchrechnung dieses Falles ist etwas komplizierter, lohnt aber der Mühe in Anbetracht der Wichtigkeit des Gegenstandes. Ich nehme an, wir fixieren den Dampfverbrauch mit a Teilen pro 1 Teil Öl, dessen Molekulargewicht M beträgt. Geschieht die Destillation unter Atmosphärendruck, so entspricht die angenommene Zusammensetzung des Öl-Wasserdampfgemisches den Partialdrucken:

$$\left(760 \cdot \frac{1}{M}\right) : \left(\frac{1}{M} + \frac{a}{18}\right) = 760 \cdot \frac{18}{18 + aM} \text{ mm Hg für Öldampf}$$

$$\left(760 \cdot \frac{a}{18}\right) : \left(\frac{1}{M} + \frac{a}{18}\right) = 760 \cdot \frac{aM}{18 + aM} \text{ mm Hg für Wasserdampf.}$$

Wird gleichzeitig mit Wasserdampf und unter vermindertem Druck P mm Hg destilliert, wobei der Dampfverbrauch relativ zum destillierten Öl wiederum auf a fixiert bleibt, so berechnet sich die Partialtension der Öldämpfe ganz analog zu

$$\left(P \cdot \frac{1}{M}\right) : \left(\frac{1}{M} + \frac{a}{18}\right) = P \cdot \frac{18}{18 + aM},$$

d. h. kann die Destillationstemperatur um so niedriger, als ohne Mithilfe des Vakuums, gehalten werden, als es dem Sinken der Öldampftension von $760 \cdot \frac{18}{18 + aM}$ auf $\frac{P \cdot 18}{18 + aM}$ mm Hg entspricht. Ich will nun diese Rechnung mit einem konkreten Beispiele illustrieren. Ich nehme an, wir wollen ein Öl abdestillieren, dessen mittleres Molekulargewicht 400 beträgt und dessen Dampftension den Atmosphärendruck erst bei 500° erreichen würde; wir hätten uns außerdem vorgenommen, auf einen Teil Öldestillats 5 Teile Wasserdampf zu verbrauchen. Soll die Destillation unter Atmosphärendruck geschehen, so muß die Tension der Öldämpfe zum mindesten $760 \cdot \frac{18}{18 + 5 \cdot 400} = 6{,}7$ mm Hg erreichen, wozu

(wie es sich aus den Versuchen von Krafft schätzen läßt) die Temperatur von etwa 300° erforderlich ist. Wird dagegen mit einem guten Vakuum, z. B. unter Druck von 50 mm Hg gearbeitet, so fällt die erforderliche Öldampftension auf $50 \cdot \frac{18}{18 + 5 \cdot 400} =$ etwa 0,4 mm Hg. Berücksichtigen wir die oben erwähnten Einwände Rechenbergs gegen die von Krafft gemachte Schätzung seines Kathodenlichtvakuums, so werden wir annehmen dürfen, daß die Tension von 0,4 mm nicht mehr sehr weit von derjenigen ist, die in den Krafftschen Versuchen im Innern des Destillationskolbens herrschte; mit anderen Worten, es ist zu erwarten, daß das Herunterdrücken der zur Destillation erforderlichen Öldampftension von 6,7 auf 0,4 mm eine sehr bedeutende, den von Krafft beobachteten schon nahe kommende Temperaturniedergang zur Folge haben muß, d. h. daß das Öl nicht weit über 210° destillieren wird[1]). Da nun, bekanntlich allerlei Zersetzungen um so leichter sich einstellen, je komplizierter der Molekularbau, so kann eine Erniedrigung der Destillationstemperatur von 300 auf etwa 210° oder selbst 220° von sehr großer Bedeutung werden. Würde man aber denselben Effekt nur mit Hilfe von Wasserdampf, ohne Vakuum, erreichen wollen, so müßte man den Verbrauch an Wasserdampf, wie eine leicht zu machende Berechnung zeigt, auf 85 Teile pro 1 Teil Öl steigen lassen. Interessante Laboratoriumsversuche in dieser Richtung führte vor mehreren Jahren Steinkopf[2]) aus; es gelang ihm z. B. Anilin (Siedepunkt 184°) mittels Wasserdampf unter einem Druck von 20 mm Hg bei 23°, Nitrobenzol (Siedepunkt 208°) unter einem Druck von 19 mm bei 22,5° zu destillieren.

Bei dieser Arbeitsweise fallen alle Schwierigkeiten, die oben der Arbeit im äußersten Vakuum entgegengehalten wurden, ganz oder zum großen Teil weg. Denn ein Vakuum von 30 bis 50 mm Hg läßt sich auch in der Technik erreichen[3]); ein energisches Umrühren des Öles durch Wasserdampf verhütet das Anbrennen; die Bewegung der schweren Öldämpfe in den Kühlrohren wird durch den Wasserdampf beschleunigt und die Wärmeleitung des Dampfgemisches erhöht. Allerdings ist hier eine sehr energische Kühlung der abgehenden Dämpfe die notwendige Bedingung dafür, daß der nötige Grad der Evakuierung im Innern des Kessels überhaupt erreicht wird. Zu berücksichtigen ist, daß die eigene Dampftension des Wassers bei 15° 12,7 mm, bei 20° 17,4 mm, bei 20° 23,5 mm und bei 30° 31,5 mm Hg beträgt und daß die Temperatur des im Kühler kondensierten Destillats praktisch wenigstens um 10 bis 20° die Temperatur des Kühlwassers übersteigt; da nun die Dampftension des Wassers im Innern des Destillationssystems jedenfalls erhalten bleibt (die Dampftension der hochsiedenden Öle bei niedriger

---

[1]) Diese Berechnung stimmt übrigens sehr gut mit den sofort mitzuteilenden Resultaten Steinkopfs und läßt sich auch aus jenen Versuchen mit Hilfe der Dühring-Ramsay-Youngschen Regel ableiten. [2]) Chemiker-Zeit., 1908, 1083.

[3]) Eine solche Hochvakuumdestillation ist von Porges, Singer u. Steinschneider konstruktiv sehr gut ausgearbeitet und mit Erfolg in die Praxis eingeführt worden (s. Steinschneider, Petroleum 14, 121).

Temperatur ist natürlich zu vernachlässigen), so kann von einer wirklich erfolgreichen Anwendung der Dampfvakuumdestillation nur dort die Rede sein, wo recht kaltes Kühlwasser zur Verfügung steht.

Sehr verbreitet dagegen ist die kombinierte Destillation der höheren Erdölfraktionen mit Wasserdampf und schwachem Vakuum (z. B. unter Druck von etwa 700 bis 740 mm Hg). Die Ansichten, die über die Wirkung solcher Arbeitsweise herrschen, sind noch recht unklar. Bedeutende Wasserdampfökonomie oder Temperaturerniedrigung sind da nicht zu erwarten. Der Nutzen des schwachen Vakuums wird, wie es scheint, darin zu suchen sein, daß der Strom der Wasseröldämpfe aus dem Kessel in den Kühler dadurch beschleunigt wird; allerdings würde man mit einem entsprechend (d. h. etwa 5 bis 10%) größeren Wasserdampfverbrauch denselben Erfolg erzielen müssen. Vielleicht kommt hier auch die absaugende Wirkung auf die bei der Destillation der höheren Fraktionen stets auftretenden Zersetzungsgase in Betracht.

4. Destillation mit Benzindampf, inerten Gasen u. dgl.

Es würde sich wohl kaum lohnen, die verschiedenen Vorschläge zum Ersatz von Wasserdampf bei der Destillation von Erdölprodukten durch andere Dämpfe und Gase einzeln zu besprechen. Die Wirkungsweise dieser Agenzien ist wesentlich dieselbe, wie die des Wasserdampfes, und eine weitere Verbreitung scheint keiner dieser Vorschläge gefunden zu haben. Wenn ich mich dabei dennoch etwas aufhalte, so geschieht es hauptsächlich in der Absicht, in diesem Zusammenhange die für die Destillation sehr wichtige Frage der Verdampfungsgeschwindigkeit zu besprechen.

Das Gesetz von Dalton, das allen vorhergehenden Betrachtungen über die Dampfdestillation zugrunde gelegt wurde, ist ein statisches Gesetz und, als solches, bezieht sich nur auf die Gleichgewichtszustände. Für diese Zustände sagt es aus, daß eine bestimmte Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur in den umgebenden Raum von bestimmten Dimensionen immer eine und dieselbe Menge Dampf abgibt, unabhängig davon, ob es ein leerer Raum ist, oder ob bereits irgendwelche andere Dämpfe oder Gase sich in diesem Raume befinden. Mit welcher Geschwindigkeit diese Dampfabgabe geschieht, davon sagt das Daltonsche Gesetz gar nichts. Für die Dampfdestillation ist aber die Geschwindigkeit der Verdampfung von eminenter Bedeutung, denn nur dann, wenn sie so groß ist, daß die die Flüssigkeit durchstreifenden fremden Dampf- oder Gasblasen Zeit hätten, die ihnen nach dem Daltonschen Gesetz zukommende Menge Dampf in sich aufzunehmen, nur dann kann von einer vollständigen Ausnutzung dieses fremden Dampfes bzw. Gases gesprochen werden. Bei der gewöhnlichen Wasserdampfdestillation, wenigstens so wie sie in Baku geführt wird, ist dieses, wie ich a. a. O. gezeigt habe[1]), bei weitem nicht der Fall. Die praktische

[1]) Petroleum 4, 618. Bei der Untersuchung der betr. Verhältnisse auf der Fabrik der Gebr. Nobel in Baku habe ich nämlich folgendes gefunden. Die Temperatur des Masuts im letzten Kessel der Kerosinfabrik war etwa 340°; die

Bedeutung einer größeren Verdampfungsgeschwindigkeit würde aber nicht nur in der Ersparnis am fremden Dampf bzw. Gas, sondern auch in der Beschleunigung des ganzen Destillationsprozesses liegen.

Die Frage über die Geschwindigkeit der Verdampfung verschiedener Flüssigkeiten unter verschiedenen Bedingungen ist bisher leider noch sehr wenig untersucht worden. Nach der Auffassung von Stefan[1]) ist „unmittelbar an der Oberfläche der Flüssigkeit der Raum als mit Dampf gesättigt zu betrachten und ist die Flüssigkeit imstande, jederzeit so viel Dampf zu entwickeln, als davon fortdiffundiert". Die Verfampfungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit würde somit nur vom Diffusionsvermögen ihres Dampfes abhängen. Nun kann aus der kinetischen Gastheorie gefolgert werden und ist durch Untersuchungen von Winkelmann u. a. direkt nachgewiesen, daß einerseits die Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Dämpfe ceteris paribus mit der Zunahme ihres Molekulargewichtes abnimmt, andererseits die Diffusion von Dämpfen einer und derselben Flüssigkeit um so schneller vor sich geht, mit je leichterem Gas der Raum, in den hinein die Diffusion stattfindet, gefüllt ist. Man muß somit erwarten, daß auch bei der Dampfdestillation von Erdölprodukten die Verdampfung dieser um so schneller vor sich geht, d. h. die Ausnutzung des fremden Dampfes oder Gases als Destillationserleichterer um so vollständiger, je kleiner das Molekulargewicht der letzteren ist. Versuche über diese interessante Frage sind in der Literatur nicht bekannt geworden. Man kann aber als sicher annehmen, daß Wasserstoff als das weitleichteste Gas die Verdampfung von Erdölprodukten am meisten befördern würde. Auch Methan wird sich wohl dazu eignen, und in Nordamerika, wo bekanntlich dieses Gas als Erdgas besonders reichlich vorkommt, scheint man sich seiner statt Wasserdampf tatsächlich zur Destillation von Erdölprodukten zu bedienen[2]). Von Kohlensäure dagegen ist eine verdampfungsbeschleunigende Wirkung nicht zu erwarten, und dieses Gas würde zum Ersatz von Wasserdampf eventuell nur vom Standpunkte der größeren Billigkeit (z. B. als Rauchgas) in Betracht kommen.

Etwas abseits von den Verfahren, die den Ersatz des Wasserdampfes durch dieses oder jenes Gas empfehlen, steht dasjenige von Ragosin[3]), der sich zur Beförderung der Destillation von Erdölprodukten des Benzin-

---

Destillation dieses Masuts ohne Wasserdampf trat bei dieser Temperatur bei Erniedrigung des Druckes um 410 mm Hg ein, d. h. ist die Dampftension des Masuts bei 340° gleich etwa 350 mm Hg. Das mittlere Molekulargewicht des aus dem betreffenden Kessel destillierenden Solaröls ist zu etwa 250 zu schätzen. Die theoretisch zum Abtreiben dieses Öles nötige Menge Wasserdampf würde somit $\frac{410 \cdot 18}{350 \cdot 250}$ = etwa 9% vom Ölgewicht betragen, während man in Wirklichkeit auf dieser Stufe der Destillation etwa 30% Dampf verbraucht.

[1]) Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 1879, 68, 385.

[2]) Vgl. z. B. das Verfahren von Wells-Wells, Petroleum 3, 1018, sowie die Destillationsversuche von Friedmann (Petroleum 19, 420).

[3]) „Die rationelle Destillation und Verarbeitung von Erdölen verschiedener Provenienz", 1899. Ähnliche Vorschläge sind übrigens auch von anderen Autoren gemacht worden.

dampfes bedient. Zur theoretischen Begründung dieses Verfahrens haben sowohl Ragosin selbst wie auch andere Autoren die Annahme gemacht, daß man hier mit einer lösenden Wirkung des Benzindampfes auf Erdölkohlenwasserstoffe zu tun hätte; im Gegensatz zu diesen sollen sich die Asphaltstoffe der Erdöle, sowie Protoparaffine durch den Benzindampf nicht lösen lassen[1]). Während also das Durchleiten von Wasserdampf nur ein Herunterdrücken der Destillationstemperatur und eine schnelle Abfuhr der sich bildenden Öldämpfe aus der Blase in den Kühler bewirkt, soll man bei der Anwendung von Benzindampf gleichzeitig ein Herauslösen der wertvollen Kohlenwasserstoffe unter Zurücklassung von Asphalt- u. dgl. Stoffen erzielen. Diese Erklärung muß nun mit größtem Zweifel aufgenommen werden. Sie würde einer Verneinung des Daltonschen Gesetzes für diesen Fall gleichkommen, denn mit ihr behauptet man, daß Benzindampf nicht nur so viel Öldämpfe in sich aufnimmt, wie es der Dampfspannung des gegebenen Öles bei betreffender Temperatur entspricht, sondern viel mehr. Nun ist es allerdings wahr, daß das Daltonsche Gesetz kein ganz strenges ist und kleine Abweichungen zuläßt; es sind aber für gewöhnlich eben nur sehr kleine Abweichungen, die gewiß nicht ausreichen, um die von Ragosin für sein Verfahren behaupteten Vorteile zu erklären. Größere Abweichungen vom Daltonschen Gesetz sind nur bei sehr hohen Drucken beobachtet worden; wie Villard[2]) nämlich gefunden, läßt sich z. B. Paraffin in Methan oder Äthylen bei einem Druck über 150 Atmosphären schon bei gewöhnlicher Temperatur in ziemlich bedeutenden Mengen auflösen, verdampft also unvergleichlich intensiver, als es seiner sonstigen Dampftension bei gewöhnlicher Temperatur entspricht; beim Nachlassen des Druckes scheidet er sich in glänzenden Blättchen wieder aus. Diese merkwürdige Beobachtung wäre der einzige Anhaltspunkt für denjenigen, der die Ragosinsche Annahme nicht für ganz unmöglich erklären möchte; und es wäre gewiß interessant, das Daltonsche Gesetz für den uns beschäftigenden Fall direkt zu prüfen.

Eine andere Frage ist es, ob nicht der Ersatz von Wasser- durch Benzindampf die Geschwindigkeit der Verdampfung von schweren Schmierölkohlenwasserstoffen (um diese handelt es sich beim Ragosinschen Verfahren in erster Linie) beschleunige. Allerdings läßt das bedeutend größere mittlere Molekulargewicht des Benzins gegenüber Wasser erwarten, daß die Diffusion der Öldämpfe in Benzinatmosphäre langsamer als in den Wasserdampf hinein vor sich gehe. Es scheint aber, daß die oben zitierte Auffassung Stefans, wonach die Verdampfungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit nur durch das Diffusionsvermögen ihrer Dämpfe bedingt sein soll, nicht immer zutrifft. So hat Phookan[3]) bei der Untersuchung der Verdampfungsgeschwindigkeit von Propylalkohol gefunden, daß diese sich in verschiedenen Gasen den theoretischen Erwartungen gemäß verändert, also in Wasserstoff größer ist als in Luft,

---

[1]) Vgl. z. B. S. Aisinmann: Die destruktive Destillation in der Erdölindustrie, S. 34. [2]) Journ. of physiol. 1896, 5, 453.
[3]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 1892, 2, 7.

in dieser größer als in Kohlensäure. Dagegen erwies sich die Verdampfungsgeschwindigkeit desselben Alkohols in Atmosphären von Flüssigkeitsdämpfen von sehr verschiedenen Molekulargewichten (wie Methylalkohol mit Molekulargewicht 32 und Tetrachlorkohlenstoff mit Molekulargewicht 154) nahezu gleich, und zwar verdampfte der Alkohol in der Tetrachlorkohlenstoffatmosphäre schneller als in der Luft. Es ist daher möglich, daß Schmieröle sich in der Atmosphäre des Benzindampfes schneller als in der des Wasserdampfes verflüchtigen und darin könnte der Grund liegen, weshalb man, wie Ragosin[1]), angibt, nach seinem Verfahren mit 60% Benzindampf (auf das Destillat gerechnet) auskommt, während man gewöhnlich zum Abtreiben von Schmierölen 100% Wasserdampf und mehr benötigt.

5. Chemische Prozesse bei der Destillation und sog. „destruktive Destillation[2])".

Die Destillation der Erdöle ist stets von einer partiellen, je nach den Umständen mehr oder weniger bedeutenden Zersetzung ihrer Bestandteile begleitet. Diese Zersetzungsprozesse werden bei gewöhnlicher Destillation als höchst unliebsame Erscheinungen empfunden, da teilweise zersetzte Destillate sich schlecht raffinieren lassen und auch sonst gegenüber den unzersetzten minderwertig sind (zersetzte Schmieröle z. B. niedrigere Viskosität und Flammpunkt haben usw.). Die wichtigste Aufgabe des Destillateurs bei gewöhnlicher Arbeitsweise ist es daher, jede Zersetzung möglichst zu vermeiden oder jedenfalls auf das Minimum zu beschränken.

Es gibt aber auch Fälle, wo die Zersetzung der Erdölkohlenwasserstoffe nicht nur kein Übel ist, sondern geradezu den Zweck und das Wesen der Destillation ausmacht — es ist die sog. destruktive Destillation (oder Krakingprozeß), bei der es sich darum handelt, hochmolekulare, schwere Kohlenwasserstoffe in leichte, niedrigmolekulare zu spalten.

Die experimentellen Untersuchungen über die Einwirkung von Hitze auf Erdöle und Erdölkohlenwasserstoffe beziehen sich hauptsächlich

---

[1]) Dasselbe, was über das Ragosinsche Verfahren, läßt sich auch bezüglich des neuerdings von Seidenschnur vorgeschlagenen Destillationsprozesses (Petroleum 7, 1165) sagen. Das Wesen dieses, wie es scheint sehr rationellen, Verfahrens besteht darin, daß das vorgewärmte Öl in ein hocherhitztes (380 bis 400° C) unter Vakuum stehendes und von hochüberhitztem Wasserdampf (450 bis 500° C) durchströmtes Gefäß an mehreren Stellen in dünnem Strahl eingeführt wird. Es erfolgt momentan eine gleichzeitige Verdampfung aller verdampfbaren Stoffe. Die Dämpfe werden unmittelbar nach ihrer Erzeugung aus dem Destillationsgefäß abgeführt und in den Vorlagen fraktioniert gekühlt. Das Verfahren selbst ist, wie gesagt, höchst interessant und beachtenswert; die Erklärung aber, die Seidenschnur dem hier sich abspielenden Vorgange gibt, kann kaum als richtig bezeichnet werden. Er nimmt nämlich an, daß der Siedepunkt der verschiedenen Bestandteile durch die gleichzeitige Verdampfung der niedrigsiedenden Anteile stärker herabgedrückt wird, als es durch Anwendung von hochüberhitztem Wasserdampf möglich wäre. Man sieht ohne weiteres, daß diese Erklärung der von Ragosin für sein Verfahren gegebenen verwandt ist.

[2]) Siehe Aisinmann: Destruktive Destillation.

auf die Krakingdestillation, sowie noch weitergehendere Zersetzungsprozesse bei ganz hohen Hitzegraden. Die Spaltungsprozesse, die bei den verhältnismäßig niedrigen Temperaturen der gewöhnlichen Dampfdestillation vor sich gehen, sind für sich kaum untersucht worden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß sie von den beim Kraking stattfindenden Vorgängen mehr graduell als prinzipiell verschieden sind und daß Reaktionen, die das Wesen des Krakings ausmachen, in beschränkterem Umfange bereits bei der gewöhnlichen Destillation einsetzen. Ich glaube daher, alle diese Fragen am besten in einem Zusammenhange besprechen zu können.

Die Temperatur, bei der die Zersetzung beginnt, wird von verschiedenen Forschern verschieden angegeben, wird wohl auch jedesmal von der Natur des Erdöles stark abhängen. Mabery[1]) kochte fast ununterbrochen (unter vollständigem Luftabschluß!) während 16 Monaten eine zwischen 124 und 198° abdestillierte Fraktion des pennsylvanischen Erdöles und konnte zum Schluß nur eine äußerst schwache Zersetzung konstatieren. Thorpe und Joung[2]) destillierten bei etwa 255° ein Gemisch von Paraffinen und etwas Olefinen in einer geschlossenen Schenkelröhre hin und her und haben selbst nach 21 Destillationen keine Spur von Zersetzung bemerkt, die Bromzahl nahm sogar ein wenig — von 31,2 auf 30,0 — ab. Kraemer[3]) konnte bei der Destillation verschiedener Erdöle über freiem Feuer, ohne Zufuhr von Wasserdampf, unterhalb 270° keine merkliche Zersetzung beobachten. Auch Rittmann und Dean (Journ. of the ind. eng. chem. 1915, 754) haben beim Destillieren des pennsylvanischen Erdöls mit Hempelschem Dephlegmator keine Zersetzung unterhalb 325° beobachtet. Andererseits aber fand Engler[4]), bei der Destillation eines galizischen Erdöls, daß die Zersetzung bereits bei etwa 200° begann. Beim Erhitzen verschiedener Schmieröle ließ sich die beginnende Zersetzung durch Abnahme der Zähigkeit sogar bereits unterhalb 200° erkennen, wie denn überhaupt die Zersetzung im allgemeinen um so leichter vor sich geht, je größer und komplizierter die Moleküle sind[5]).

Die chemischen Vorgänge, die bei der Einwirkung der Hitze auf Erdölkohlenwasserstoffe stattfinden, bestehen in erster Linie in der Spaltung der größeren Moleküle in kleinere Stücke, welch letztere ihrerseits weiteren Veränderungen unterliegen können. Soweit der Mechanismus dieser Vorgänge aufgeklärt ist, kann man im allgemeinen sagen, daß im Anfange des Zersetzungsprozesses die Kohlenwasserstoffmoleküle sich nur, oder wenigstens vorwiegend, in größere Stücke spalten, mit steigender Temperatur aber immer kleinere und leichter flüchtige Spaltstücke und andererseits, durch sekundäre Polymerisation, hochmolekulare Reste bilden. So z. B. fanden Engler und Jezioranski[6]), daß eine ohne Vakuum aus einem galizischen Erdölrückstand von 200 bis 221° abgetriebene Fraktion bei 130° zu sieden begann

---

[1]) Proc. of the Americ. acad. 37, 568. [2]) Liebigs Ann. 165, 1.
[3]) Petroleum 3, 894. [4]) Berichte 1897, 2908.
[5]) Engler und Halmai: Berichte 1910, 397. [6]) Berichte 1897, 2911.

und 50% bis 200° siedende Anteile ergab; es hat somit schon beim Abtreiben dieser Fraktion eine Zersetzung stattgefunden, wobei aber noch ziemlich große Spaltstücke gebildet worden waren. Eine höhere, von 295 bis 304° abgetriebene Fraktion desselben Rückstandes hatte aber einen Siedebeginn bereits bei 70°, mußte somit schon viel kleinere Spaltstücke der ursprünglichen Moleküle enthalten.

Für die fortschreitende Abspaltung immer kleinerer Moleküle im Verlaufe der gewöhnlichen Dampfdestillation spricht auch folgende, im Bakuschen Laboratorium der Gebr. Nobel ausgeführte Untersuchung der „Zersetzungsöle" (d. h. der Produkte der Zersetzung beim Abtreiben von Schmierölen, die leichter flüchtig als diese letzteren sind und daher sich erst in den Vakuumexhaustoren kondensieren lassen). Für die Zersetzungsöle aus verschiedenen Kesseln einer ununterbrochen arbeitenden Ölbatterie sind nämlich folgende Zahlen gefunden worden:

	Spezifisches Gewicht	Viskosität E_{50}	Flammpunkt M.-P.
Kessel Nr. 6	0,8959	1,91	66°
„ „ 11	0,8880	1,58	44°
„ „ 16	0,8452	1,38	unter 30°

Während also spezifisches Gewicht, Viskosität und Flammpunkt sowohl bei dem durch die Batterie zirkulierenden Rohöl, wie auch bei den unzersetzt destillierenden Schmierölen mit dem Fortschreiten der Destillation, d. h. vom ersten Kessel der Batterie bis zum letzten, ständig zunehmen, ist bei den Zersetzungsölen gerade das Umgekehrte der Fall; und dieses beweist natürlich, daß je weiter die Destillation getrieben wird, um so kleiner die von den ursprünglichen Ölmolekülen abgespaltene Stücke werden[1]).

Bei etwa 300° beginnt auch die Abspaltung von Gasen, und wird die Gasentwicklung bei der Destillation von Schmierölfraktionen (auch unter Anwendung von Wasserdampf) gewöhnlich so bedeutend, daß es sich lohnend erweist, diese Gase zu sammeln und zum Heizen zu verwerten. Die Untersuchung dieser Gase im Bakuschen Laboratorium der Gebr. Nobel ergab folgende Daten (auf luftfreien Zustand umgerechnet):

	I	II	III
CO_2[2])	5,0%	8,1%	5,8%
CO	1,1%	0,6%	—
Ungesättigte C_mH_n	17,3%	15,7%	20,9%
Durch Brom nicht absorbierbare, brennbare Gase	76,5%	75,7%	73,2%

[1]) Es muß übrigens bemerkt werden, daß in diesen „Zersetzungsölen", neben leicht flüchtigen, auch hochsiedende, viskose Fraktionen enthalten sind; nach Angaben Wischetrawskis (Bakuer Trudi 1917, Nr. 1) lassen sich aus ihnen, durch sekundäre Destillation, ziemlich bedeutende Mengen Schmieröle ausscheiden, welche, bei gleicher Viskosität, höhere spezifische Gewichte als die entsprechenden Normalprodukte besitzen, kleinere Formolitzahlen ergeben und kleinere Mengen schwefelsäurelöslicher Bestandteile enthalten; außerdem erstarren diese Öle bei viel niedrigeren Temperaturen, z. B. die dem Zylinderöl entsprechende Fraktion bei $-15°$, während das gewöhnliche Zylinderöl aus dem Bakuer Erdöl bei etwa $+4°$ erstarrt.

[2]) Das Vorkommen von CO_2 und CO in den Destillationsgasen läßt sich

Bei der Krakingdestillation — wo also Öle absichtlich einer länger andauernden Hitzewirkung und zum Teil auch höheren Temperaturgraden ausgesetzt werden — tritt auch die Abspaltung von freiem Wasserstoff ein[2]). Die Frage der Wasserstoffabspaltung und überhaupt der Gasbildung beim Erhitzen von Erdölen ist besonders eingehend im Englerschen Laboratorium untersucht worden[3]) und haben sich folgende interessante Resultate ergeben. Beim Kochen eines galizischen Rohöls konnte unterhalb 260° in den Zersetzungsgasen überhaupt kein Wasserstoff gefunden werden; bei 260° traten die ersten Spuren davon auf; in den über 300° entwickelten Gasen ließen sich 0,1 %, in den über 340° gebildeten 1,5 % Wasserstoff nachweisen; das Gasgemisch, das beim Abdestillieren eines russischen Öles bis zum Verkoken, also zuletzt unter starker Erhitzung, erhalten wurde, enthielt 8,8 % Wasserstoff. Aber nicht nur die Höhe der Temperatur, sondern auch die Dauer der Erhitzung und besonders auch die Zusammensetzung des Öles üben einen großen Einfluß auf die Gasbildung und speziell auch auf die Abspaltung von Wasserstoff aus. In den soeben besprochenen Versuchen (die von Kolshorn bei Engler ausgeführt worden sind) dauerte das Erhitzen 10 Stunden, und es wurden Destillationsrückstände des Erdöls, also Produkte, die auch hochmolekulare, leicht zersetzliche Kohlenwasserstoffe enthalten, gekocht. Beim Erhitzen von reinen niederen, zwischen 150° und 180° siedenden Fraktionen des amerikanischen Leuchtöles konnte dagegen Spanier unterhalb 470° keine Wasserstoffabspaltung beobachten. Auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe traten im Gasgemische erst bei höheren Temperaturen, etwa von 450° angefangen, in größerer Menge auf, und erst bei etwa 580° überwog ihre Menge die des Methans und dessen Homologe. Wie schließlich Ubbelohde und Woronin[3]) gezeigt haben, wird die Gasabspaltung auch durch katalytische Substanzen und durch Partialdruck von Wasserstoff stark beeinflußt. In Gegenwart von fein verteiltem Nickel wächst die Gasentwicklung schon von 260° angefangen

---

wohl durch die Zersetzung von Naphthensäuren erklären. Scheller und Staus (Petroleum 8, 849) destillierten im Laboratorium ein und dasselbe Erdöl einmal roh, das andere — nach Auswaschen mit Natronlauge; in den Gasen der ersten Destillation fanden sie 1 % CO_2 und 2,8 % CO, im zweiten Falle — keine Spur weder des einen, noch des anderen. Der Gehalt an Kohlenoxyd in den Zersetzungsgasen kann unter Umständen sehr hoch werden (die genannten Autoren fanden bis 16,5 %), und auf der Petroleumfabrik der Steaua Romana war ein Fall der Vergiftung eines Arbeiters durch diese Gase vorgekommen, als er nach beendigter Destillation in den Destillierkessel einstieg, bevor dieser ventiliert worden war. Wie Freund (Chemiker-Zeit. 1919, 587) hervorhebt, trägt die bei der Destillation sich bildende Kohlensäure zur Korrosion der Eisenkühler bei; der Eisengehalt im Kondenswasser zeigt daher zwei Maxima: das erste beim Beginn der Destillation, hervorgerufen durch HCl (s. weiter, S. 218), das zweite beim Abtreiben der höchsiedenden Destillate.

[1]) Bei der Analyse einer Gasprobe aus dem Krakingprozeß fanden Engler und Rosner folgende Zahlen: 43 % CH_4; 31,9 % C_2H_6; 12 % Olefine; 8,8 % H; 0,6 % CO_2; 2,2 % CO; 1,0 % O und 0,6 % SH_2.

[2]) Vgl. die Karlsruher Dissertation von Spanier 1910.

[3]) Petroleum 7, Nr. 1 und 7.

sehr stark an, wobei auch bei diesen relativ niedrigen Temperaturen die Wasserstoffabspaltung über die der anderen Gase bedeutend vorherrscht.

Die Spaltung der Kohlenwasserstoffmoleküle muß notwendigerweise primär das Entstehen, bzw. eine Zunahme von Doppelbindungen zur Folge haben. Das Molekül eines gesättigten Kohlenwasserstoffs kann sich im einfachsten Falle, wo es sich nur in zwei Stücke spaltet, nur nach dem Schema:

$$C_nH_{2n+2} = C_mH_{2m} + C_{n-m}H_{2(n-m)+2}$$

zersetzen, wovon das Stück C_mH_{2m} eben ein Olefin ist; erst sekundär ist dann eine Polymerisation dieses Olefins oder auch seine Umwandlung zu einem isomeren Polymethylenderivat möglich.

Bei der Spaltung von Olefinen können auch gesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, nach dem allgemeinen Schema:

$$C_nH_{2n} = C_mH_{2m+2} + C_{n-m}H_{2(n-m)-2}$$

Der Grad der Ungesättigkeit des ganzen Reaktionsgemisches (also z. B. die Additionsfähigkeit für Haloide) muß aber auch in diesem Falle, sofern nicht sekundäre Vorgänge der Polymerisation hinzukommen, zunehmen, da das Spaltstück $C_{n-m}H_{2(n-m)-2}$ entweder eine dreifache oder (was im allgemeinen eher zutreffen wird) zwei Doppelbindungen enthält.

Daß eine solche Anreicherung an ungesättigten Verbindungen, als Folge der Spaltung, auch bei gewöhnlicher Destillation der Erdöle stattfindet, beweist die ganz bedeutende Zunahme der Jodzahl im Laufe der Destillation; so z. B. hat Graefe[1]) bei der Destillation eines amerikanischen Rohöles, mit der Jodzahl 5,27, 80% eines Destillats mit der Jodzahl 10,9 und den Rückstand mit der Jodzahl 24,5 erhalten. Wie die von mir oben angegebenen Jodzahlen verschiedener russischer Destillate und Rückstände zeigen, ist die Zunahme an ungesättigten Verbindungen um so größer, je weiter in der Destillation wir fortschreiten.

Eine noch bedeutendere Abspaltung flüssiger und zum Teil auch verhältnismäßig hochsiedender Kohlenwasserstoffe von ausgesprochen ungesättigtem Charakter hat auch Mendelejew bei der Destillation des Ölgoudrons aus Balachany-Erdöl festgestellt. Bei etwa 300° und unter Zufuhr von hochüberhitztem Wasserdampf erhielt Mendelejew[2]), neben etwa 25% „Sebonaphth" (eine halbfeste, schmierige, paraffinhaltige Masse, und 15% Paraffinöl, sowie großen Mengen Gase (hauptsächlich ungesättigte, aber auch Grenzkohlenwasserstoffe), 35% flüssiger Zersetzungsprodukte, die sich mit Permanganat leicht oxydieren ließen, Brom addierten usw. Durch wiederholte Fraktionierung dieser „Sebonaphthkohlenwasserstoffe" konnte Tischtschenko[1]) zwei Reihen von Verbindungen ausscheiden, deren spezifische Gewichte mit Zunahme des Siedepunktes abwechselnd steigen und fallen:

---

[1]) Petroleum 1, Nr. 1 und 3. [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1881, 78.
[3]) Ebenda 1893, 48.

Siedetemp.	Spez. Gew.	Siedetemp.	Spez. Gew.
94 bis 96°	0,7100		
		106 bis 108°	0,7726
120 „ 122°	0,7275		
		134 „ 136°	0,7750
146 „ 148°	0,7468		
		160 „ 162°	0,7786
170 „ 172°	0,7695		
		182 „ 184°	0,7943
190 „ 192°	0,7823		

Die Analyse der Vertreter der ersten Reihe ergab 14,8 bis 14,0% H und 84,7 bis 85,4% C, was, ebenso wie die spezifischen Gewichte, für die Zugehörigkeit dieser Verbindungen zu Olefinen spricht. Die Glieder der zweiten Reihe sind bedeutend wasserstoffärmer (13,3 bis 13,9% H). Eine nähere Untersuchung der „Sebonaphthkohlenwasserstoffe" ist leider ausgeblieben.

Neben Spaltungsprozessen finden beim Erhitzen der Erdöle auch Polymerisationsvorgänge statt, wobei sich sowohl die im Öl ursprünglich vorhandenen, wie auch die durch Spaltung gebildeten ungesättigten Verbindungen polymerisieren können. Für die Polymerisation der ursprünglichen ungesättigten Verbindungen der Rohöle spricht z. B. folgender Versuch Zaloznieckis[1]). Dieser Forscher destillierte verschiedene Erdöle bis 300° ab, vereinigte die Destillate mit Rückständen und prüfte nun das Verhalten der Öle gegen 100%ige Schwefelsäure. Es ergab sich bei fünf untersuchten Erdölen (zwei galizischen und drei russischen) eine Abnahme der in Schwefelsäure löslichen Anteile; so z. B. nahm die Säure vom ursprünglichen Bibi-Eybater Rohöl 27,4%, nach der Destillation aber nur 22,0% in sich auf. Wurde aber die Destillation mehrmals wiederholt, so trat umgekehrt eine Zunahme der schwefelsäurelöslichen Anteile ein. Da Schwefelsäure hauptsächlich ungesättigte Verbindungen in sich aufnimmt, so zieht Zaloziecki aus seinen Resultaten den Schluß, daß bei der ersten Destillation unter der Wärmewirkung eine Polymerisation der ungesättigten Verbindungen zu gesättigten, in Schwefelsäure unlöslichen stattfindet, bei längerer Erhitzung dagegen, d. h. bei wiederholter Destillation, der entgegengesetzte Prozeß der Zersetzung der gesättigten Verbindungen zu ungesättigten überhandnimmt.

Die Polymerisation der bei der Hitzezersetzung entstehenden ungesättigten Spaltstücke zu hochmolekularen Verbindungen wird sehr gut durch folgende Versuche von Engler und Halmai[2]) illustriert. 1850 ccm eines russischen Zylinderöls vom spez. Gew. 0,929 wurden im Autoklaven während 10 Stunden bei 420 bis 430° erhitzt, wodurch der Gasdruck bis 120 bis 128 Atmosphären anstieg; es hinterblieben, nach zweimaligem Auslassen der Gase, 1830 ccm Öl, dessen spez. Gew. nur 0,858 betrug; von diesem Öl destillierten 540 ccm (mit spez. Gew. 0,755) bis 180° über; der Rest aber hatte ein bedeutend höheres spezifisches Gewicht als das Ausgangsöl, nämlich 0,942; bei weiterem Druckerhitzen dieses Öles bildeten sich neue Mengen leichter, bis 180°

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 619. [2]) l. c.

siedender Fraktionen, der Rückstand aber wurde fest und asphaltartig und zum Teil „verkohlt". Daß auch die gewöhnliche Dampfdestillation von solchen Polymerisationsprozessen begleitet wird, muß aus dem Umstande geschlossen werden, daß in den Destillationskesseln, besonders in denjenigen, aus denen die hochsiedenden Schmierölfraktionen abgetrieben werden, sich stets mehr oder weniger schnell sog. „Koks" absetzt und dieser Koks als das Produkt einer weitgehenden Polymerisation aufgefaßt werden muß.

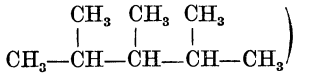
Bei weiterer Konzentration des sog. Ölgoudrons, d. h. des Rückstandes nach Abtreiben von Maschinen- und eines Teils des Zylinderöls bleiben im Destillierkessel weiche oder auch harte „Peche" zurück, die mehr oder weniger große Mengen benzinunlöslicher Asphaltstoffe enthalten; so gab ein im Benzin fast vollständig lösliches Ölgoudron bei der Konzentration folgendes:

Rückstand in %	Gehalt an benzinunlöslichem Asphalt in %
22,3	8,5
18,0	15,9
15,2	25,7

In solchen harten Pechen sind immer noch auch ölige Bestandteile enthalten; so z. B. erhielten Zeller und Gmelin (D.R.P. 278956) aus einem bei 80 bis 100° schmelzenden Pech, durch Ausziehen mit Benzin und Ausscheiden der mitgelösten Harzstoffe mit konzentrierter Schwefelsäure, ein bei Zimmertemperatur noch fließendes, aber höchst viskoses Schmieröl, mit E_{100} = etwa 20 und Fmp. 300 bis 315°.

Die ungesättigten Spaltstücke der ursprünglichen größeren Kohlenwasserstoffmoleküle können auch verschiedene Isomerisationsprozesse erleiden. Daß sie es wirklich tun, kann mit einiger Wahrscheinlichkeit daraus geschlossen werden, daß die Ölgemische, die beim Druckerhitzen verschiedener Mineralöle entstehen, stets auch Naphthene enthalten, deren Ursprung am einfachsten durch die Ringschließung aus isomeren olefinischen Spaltstücken erklärt werden kann.

Es scheint, daß bei hohen Temperaturen auch Grenzkohlenwasserstoffe und Naphthene Isomerisation erleiden können; so beobachtete Aschan die Umwandlung, bei 330°, des Hexamethylens zu Methylpentamethylen[1]); nach Friedmann (Petroleum 11, 1299) geht die Isomerisation von n-Oktan zu Isooktan (wie es scheint



schon bei 270 bis 280° vor sich. Alle diese Prozesse können allerdings vorläufig nur als mögliche bezeichnet werden; ob sie auch bei der Destillation von Erdölen in der Tat vor sich gehen, ist unbekannt.

Ebenso wie Kohlenwasserstoffe können bei der Destillation auch andere Bestandteile der Erdöle Zersetzungen erleiden. In erster Linie

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 324, 12; diese Reaktion gelang übrigens nur einmal; bei der Wiederholung des Versuches konnte eine Isomerisation nicht nachgewiesen werden.

gehört hierzu die Spaltung der in Erdölen meist vorhandenen Wachse. Nach Kraemer[1]) „spalten die freien hochmolekularen Fettsäuren dieser Wachse einfach Kohlensäure ab, und es resultieren Paraffine, deren lange Kohlenstoffketten aber in Paraffine mit kürzeren Ketten, darunter selbst Methan, und Olefine zerfallen. Die mit den Fettsäuren das Wachs ausmachenden Ester, vielleicht auch noch ein Teil der freien Fettsäuren selbst, zerfallen in anderer Richtung. Anstatt Kohlensäure wird Kohlenoxyd und Wasser abgespalten, und es entstehen nunmehr aus dem Kohlenwasserstoffreste durch Ringschluß die Naphthene, daneben die entsprechenden Säuren und ungesättigte Kohlenwasserstoffe".

In hohem Maße sind auch die sog. Asphaltstoffe der Zersetzung durch Hitze unterworfen, was schon aus der allgemeinen Tatsache erhellt, daß die Koksbildung bei der Destillation um so reichlicher auftritt, je asphaltreicher das Rohöl ist. Über den Chemismus dieser Zersetzungsprozesse ist noch gar nichts bekannt.

Schließlich unterliegen auch die Stickstoff- und Schwefelverbindungen der Erdöle während der Destillation verschiedenen, näher nicht untersuchten Zersetzungsprozessen, wie es das Auftreten von Ammoniak-, bzw. von Schwefelwasserstoff- oder Schwefligsäuregeruch, oder auch die häufige Ablagerung von Schwefelblumen in den Kühlröhren beweist.

Zu den chemischen Prozessen, welche die Destillation des Erdöls manchmal begleiten, wäre noch die Entwicklung von Chlorwasserstoff zu zählen, die bei der Destillation auftritt, falls das Erdöl Wasser mit darin gelöstem Magnesiumchlorid enthält:

$$MgCl_2 + H_2O = MgClOH + HCl.$$

Der Gehalt an solchem Wasser ist daher sehr schädlich, da Salzsäure die eisernen Kühlrohre stark angreift (Pyhälä: Petroleum 8, 603; v. Pilat, ebenda 9, 27). Zur Verhütung solcher Korrosion empfehlen Matthews und Crosby (Chem. metal. engin. 1922, 26, 1119) in den Destillierapparat Ammoniak einzuleiten.

Im Zusammenhange mit den bei der Destillation der Erdöle sich abspielenden chemischen Prozessen will ich noch die Frage der Umwandlung von sogenannten „Protoparaffinen" in die „Pyroparaffine" besprechen. Ich habe schon oben, im Kapitel über die Paraffinkohlenwasserstoffe der Erdöle darauf hingewiesen, daß die noch immer verbreitete Ansicht, nach der die festen Paraffinkohlenwasserstoffe in den Rohölen im amorphen Zustande enthalten seien und sich erst bei der Destillation zu kristallinischen Körpern isomerisieren ließen, den Tatsachen nicht entspricht, daß vielmehr das Paraffin bereits im Rohöl kristallisiert sich vorfindet. Nun bleibt es allerdings Tatsache, daß man das Paraffin erst nach einer Destillation des Rohöls aus demselben in deutlich kristallinischem Zustande ausscheiden kann, und zwar um so leichter, je höher die Destillationstemperatur war, d. h. je günstiger die Verhältnisse für eventuelle Zersetzungsprozesse lagen. Sehr interessant sind die diesbezüglichen Versuche von Sava[2]), der fand, daß

[1]) Petroleum 3, 894. [2]) Rev. pétr. 1911, 56.

man um so leichter und um so mehr Paraffin aus einem Paraffinöldestillat erhält, je höher der zur Destillation benutzte Wasserdampf überhitzt wurde. In Übereinstimmung mit der allgemeinen Ansicht zieht er daraus den Schluß, daß die hohe Temperatur die Umwandlung der amorphen Paraffinkohlenwasserstoffe in kristallinische hervorruft, bzw. begünstigt.

Ich konnte nun durch direkte Versuche nachweisen, daß eine solche Umwandlung von Paraffinkohlenwasserstoffen bei der Destillation nicht stattfindet und daß das verschiedene Kristallisationsvermögen des Paraffins in Destillaten und in Rohölen nicht auf verschiedener Struktur der Paraffinmoleküle selbst beruht, sondern durch die Verschiedenheit der das Paraffin begleitenden Öle bedingt wird. Ich habe nämlich aus einem „amorphen" (d. h. mikrokristallinischen) Naturvaselin mittels Wasserdampf etwa 75% abdestilliert und sowohl das ursprüngliche Vaselin, wie die Produkte der Destillation — also das Destillat und den Rückstand — mikroskopisch untersucht. Die beiliegenden mikrophotographischen Abbildungen (Abb. 16 bis 19) lassen die Unterschiede in der Kristallisation ohne weiteres erkennen und bestätigen die „Umwandlung" des Vaselinparaffins in viel gröbere Kristalle des Destillatparaffins. Als aber das Destillat (Abb. 17) mit dem Rückstande (Abb. 18) wieder verschmolzen wurde, ergab das Produkt ein mikroskopisches Bild (Abb. 19), das von demdes ursprünglichen Vaselins (Abb. 16) nicht zu unterscheiden war. Auch sonst waren alle Eigenschaften des durch Verschmelzen von Destillat und Rückstand erhaltenen Vaselins — wie spezifisches Gewicht, Flammpunkt, Tropfpunkt, Viskosität, Konsistenz — mit denjenigen des ursprünglichen Vaselins ganz identisch. Es war somit bei der Destillation überhaupt keine Zersetzung, bzw. chemische Umwandlung eingetreten, und die gröber kristallinische Form des destillierten Paraffins erklärt sich sehr einfach dadurch, daß gerade die viskosesten, die Kristallisation am meisten hindernden Öle (oder vielleicht auch kolloidale feste Körper) im Rückstande zurückgeblieben waren. Man kann mit diesem Rückstande das bestkristallisierte, hochschmelzende Paraffin, ja selbst Stearinsäure zusammenschmelzen und erhält scheinbar amorphe, fadenziehende Gemische. Der günstige Einfluß der hohen Destillationstemperatur auf die Kristallisation des Paraffins muß somit durch Zersetzung der begleitenden viskosen, die Ausbildung von größeren Kristallen verhindernden Ölen, nicht aber des Paraffins selbst erklärt werden.

Zugunsten der Ansicht, daß die „Protoparaffine" des Erdöls unter günstigen Bedingungen (also bei möglichst niedriger Temperatur und genügender Geschwindigkeit) ohne stärkere Zersetzung destilliert werden können, sprechen auch andere Beobachtungen. So soll es nach Charitschkoff (Ingenieur 1909, 64) und Wischetrawski (Bakuer Trudi 1914) möglich sein, durch Destillation der paraffinhaltigen Erdöle von Grosny und Ssurachany ganz „amorphe", d. h. sehr feinkristallinische Vaseline herzustellen. Aus dem sehr schnell (sogar ohne Wasserdampf) aus einer kleinen Retorte überdestilliertem Rod-wax aus Dossor (Ural) erhielt ich ein Destillat, das bei Behandlung mit Amyläthylalkohol ein

Paraffin ausschied, welches mit dem aus dem ursprünglichen Rod-wax auf dieselbe Weise ausgeschiedenen so gut wie identisch war: beide schmolzen bei 65 bis 66°, hatten spez. Gew. 0,926 bzw. 0,927 und gaben beim Verschmelzen mit Mineralölen ganz ähnliche Kunstvaseline. Es sei übrigens erinnert, daß Beilstein und Wiegand (Berichte 1883, 1549) schon vor vielen Jahren den von ihnen aus Tschelekener Ozokerit ausgeschiedenen hochmolekularen Paraffinkohlenwasserstoff „Leken", mit Schmelzpunkt 79°, in vacuo ohne merkliche Zersetzung zu destillieren vermochten.

Aus dem soeben Gesagten darf natürlich nicht der Schluß gezogen werden, daß das Erdölparaffin sich auch dann nicht zersetzt, wenn die Destillation bei zu hoher Temperatur vor sich geht; im Gegenteil, solche Zersetzung kann in ziemlich großem Umfange vor sich gehen. So hat Graefe (Petroleum 3, 1131) bei Destillation eines und desselben Erdöls ohne Wasserdampf, aber einmal unter gewöhnlichem Druck, daß andere in vacuo, im ersten Falle 3,95% Paraffin mit Schmelzpunkt 52,6°, das andere — nur 2,87% mit Schmelzpunkt 48,7° erhalten; man ersieht aus diesen Zahlen, daß vorzugsweise die hochschmelzenden, d. h. hochmolekularen Paraffine der Zersetzung unterliegen. Ähnlicherweise hat Scheller (Petroleum 8, 905) bei der Destillation verschiedener Erdölrückstände mit und ohne Wasserdampf folgende Paraffinausbeuten gefunden:

Masut aus:	Campina	Policiori	Boryslaw
Destillation mit Dampf	11,7%	16,7%	17,9%
„ ohne „	5,7%	13,1%	12,0%

Schließlich will ich noch darauf hinweisen, daß die Spaltung der Erdölbestandteile in der Dampfphase viel leichter und daher bei niedrigeren Temperaturen als in der flüssigen Phase vor sich geht, wie z. B. aus folgendem Versuch zu ersehen ist. Ein und dasselbe Zylinderöl wurde bei gleicher Temperatur gleiche Zeit erhitzt, und zwar einerseits in einem langhalsigen Kolben, in dessen Hals ein offenes Rohr eingesetzt war; der Kolben war mit Öl voll gefüllt, so daß das Öl beim Erhitzen im Rohr hinaufstieg und daher im Kolben keine Dampfphase sich bilden konnte; im zweiten Versuch wurde das Öl in einem nur halbgefüllten, mit Rückflußkühler versehenen Kolben erhitzt, wobei die Luft durch Wasserstoff verdrängt war, um die Oxydation des Erdöls zu vermeiden. Es erwies sich nun, daß die Zersetzung im zweiten Versuch um 40 bis 60° niedriger als im ersten vor sich ging.

Der Zweck und das Wesen des „Kraking"prozesses besteht, wie gesagt, in der Spaltung der hochmolekularen Erdölbestandteile in kleinere Moleküle, also in der Umwandlung der schweren, hochsiedenden Öle in leichtere und niedriger siedende Destillate. Es hat früher allgemein die Meinung geherrscht, daß solche Spaltung nur durch eine starke Überhitzung der Öldämpfe zustande gebracht werden könne; man hatte dementsprechend die Krakkessel als hohe stehende Zylinder konstruiert, die mit dem zu krakenden Öl nur etwa zur Hälfte gefüllt

und deren Oberteil bis zur Rotglut erhitzt wurde, damit sich hier die Öldämpfe schneller zersetzen könnten. Durch besseres Verfolgen des Prozesses hat man sich aber überzeugt, daß ein so hoher Grad der Überhitzung nicht nur unnötig, sondern direkt schädlich ist. Denn, wie wir oben schon gesehen haben, werden die Ölmoleküle bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen in relativ große Spaltstücke zerrissen, während bei höheren Hitzegraden eine Abspaltung von ganz kleinen Molekülen (Methan, Äthylen usw., dann auch Wasserstoff) überwiegt. Beim gewöhnlichen Krakingprozeß, wo man auf Kerosin oder Benzin hinarbeitet, bedeutet die Bildung solcher kleiner Spaltstücke nur unnützen Verlust in Form von Gasen. Da aber bei weniger hohen Temperaturen die Spaltung nur langsam vor sich geht, so muß das zu krakende Öl einer nicht zu starken, dafür aber genug lange Zeit dauernden Erhitzung unterworfen werden. Zu diesem Zwecke werden die sich entwickelnden Öldämpfe, die sowohl Spaltungsprodukte, wie auch noch unzersetzte Ölmoleküle enthalten, nicht, wie bei der gewöhnlichen Dampfdestillation, möglichst schnell in den Kühler abgeführt, sondern an dem hohen Oberteil des Kessels oder in speziell angesetzten Domen und Dephlegmatoren einer partiellen Abkühlung, sogenannter „Dephlegmation", unterworfen. Die leichten Produkte der Spaltung gehen unkondensiert weiter; die schweren unzersetzten Öle dagegen werden hier kondensiert und fließen in den Kessel zurück, wo sie von neuem der Hitzewirkung unterliegen.

Wie verhältnismäßig niedrigere Temperaturen bei genügender Wirkungsdauer zur erfolgreichen Durchführung des Krakingprozesses ausreichen, zeigen z. B. folgende interessante Versuche L. Singers[1]). Ein rumänischer paraffinhaltiger Rückstand wurde in einem stehenden Kessel der Krakingdestillation unterworfen, und zwar bei der Temperatur der abziehenden Öldämpfe einmal gleich durchschnittlich 235°, das andere Mal gleich durchschnittlich 205 bis 210° (die Temperaturen im Öl selbst sind leider nicht angegeben worden, dürften aber etwa und 50° höher liegen). Die Destillation (unter Dephlegmation der Dämpfe und Rücklauf des Phlegmas in den Kessel) dauerte im ersten Fall 30, im zweiten 51 Stunden. Folgende Resultate sind erhalten worden:

1. Operation:		2. Operation:	
52,85 %	leichtes Destillat, spez. Gew. 0,867, bei Fraktionierung 33 % bis 300° siedend;	55,8 %	leichtes Destillat, spez. Gew. 0,861, bei Fraktionierung 40 % bis 300° siedend;
16,64 %	schweres Destillat, spez. Gew. 0,897.	15,4 %	schweres Destillat, spez. Gew. 0,898.

Der Krakingprozeß wird meist mit der gewöhnlichen Destillation kombiniert. Wenn man nämlich, wie es meist geschieht, vom Rohöl ausgeht, so destillieren zuerst die niederen Benzin- und Kerosinfraktionen ohne Zersetzung über, wobei die spezifischen Gewichte und Siedepunkte der aufeinanderfolgenden Fraktionen stetig wachsen und

[1]) Chem. Rev. 1903, 271 und 1904, 3.

daher unter den Kesseln im Laufe der Destillation immer stärker geheizt werden muß. Sind aber diese Destillate abgetrieben und will man, statt der der Reihe nach nun folgenden schwereren Öle, mehr Kerosin erhalten, so geht man zum Kraken über, zu welchem Zwecke es genügt, das Feuer unter dem Kessel, statt zu stärken, zu mäßigen und den Wasserdampf, der zur Beschleunigung der Destillation gedient hat, abzustellen, bzw. stark zu reduzieren. Dadurch hört die flotte einfache Destillation auf und unter der andauernden Einwirkung der Erhitzung nimmt die Spaltung der großen Ölmoleküle stark zu. Die weitere Destillation geht nur in dem Maße vor sich, als diese Spaltung neues, genug niedrig siedendes Material liefert. So kommt es, daß der Übergang von der gewöhnlichen Destillation zum Kraking von einem mehr oder weniger starken Abfall des spezifischen Gewichts der Destillate und von einer außerordentlichen Verlangsamung der Destillation begleitet wird; so z. B. dauert nach einer Angabe von Lossen[1]) die Destillation einer 600 Faß-Charge des pennsylvanischen Rohöls insgesamt 76 bis 78 Stunden, wobei die ersten, ohne Kraking destillierenden, 54 % in etwa 18 Stunden, die nächsten 30 % (Krakdestillate) dagegen in etwa 54 Stunden übergehen.

Alle Rohöle lassen sich kraken, aber nicht alle gleich gut, da die Hitzespaltung verschiedener Klassen von Kohlenwasserstoffen mit verschiedener Leichtigkeit und in verschiedener Weise vor sich geht. Nähere Untersuchungen über diese wichtige Frage sind leider nicht bekannt geworden; man weiß aber, daß die Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe sich am leichtesten und glattesten spalten lassen[2]) und daß daher die Rohöle des pennsylvanischen Typus sich zur Verarbeitung mittels Krakingprozesses viel besser als die naphthenreichen eignen, d. h. weniger langdauernde Erhitzung erfordern und größere Ausbeuten an nützlichen Spaltungsprodukten ergeben. Immerhin ist es möglich, auch aus dem Balachanyschen Masut (spez. Gew. 0,907 bis 0,910) durch Kraking bis 65 % Kerosinfraktionen vom spez. Gew. 0,760 bis 0,845, durchschnittlich 0,814, zu gewinnen; und selbst aus dem schweren Ölgoudron (spez. Gew. etwa 0,940) konnten 25 % Kerosin vom spez. Gew. 0,816 erhalten werden[3]).

---

[1]) Singer: Technologie des Erdöls, S. 867. [2]) S. z. B. Kraemer: Petrol. 3, 894.

[3]) Semjenow: Technitscheski Sbornik 1893, 169. Interesssante Resultate mit Kraking im Apparate von Alexejew beschreibt auch Mejro (ibid. 1890, 551). Aus einem Ölgoudron vom spez. Gew. 0,927 ließen sich etwa 25 % Kerosin und 45,3 % salbenartigen Gemisches von Ölen und Paraffin mit Schmelzpunkt 18 bis 37° abdestillieren; im Kessel verblieben 15,5 % Pech vom spez. Gew. 0,983 und 11 % Koks. Um diese Zersetzung zu erlangen, genügte eine Temperatur von 320 bis 360°, die Operation dauerte aber volle 7 Tage. Beachtenswert ist das sehr niedrige spezifische Gewicht des erhaltenen Kerosins: 0,794, bei dem hohen Flammpunkt 40,3°, während das gewöhnliche Bakuer Kerosin bei einem niedrigeren Flammpunkt von 29 bis 30° ein viel höheres spezifisches Gewicht — um 0,825 herum — besitzt. Dies weist natürlich auf ein starkes Vorherrschen der Grenzkohlenwasserstoffe über Naphthenen hin. Zu vermerken ist auch eine Angabe Charitschkoffs (Petroleum 8, 148), wonach das Kraking der sich sonst relativ schwer zersetzenden Erdöle von Balachany und Grosny durch vorhergehende Oxydation bedeutend erleichtert werden soll.

Was die Zusammensetzung der Produkte des Krakings betrifft, so hat Engler[1]) mit seinen Schülern nachgewiesen, daß sie alle vier Hauptgruppen der Kohlenwasserstoffe enthalten, und zwar bestehen die niedrigst siedenden Anteile vorwiegend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, neben kleineren Mengen von Olefinen und Naphthenen, während mit dem steigenden Siedepunkt Olefine, Naphthene und auch aromatische Kohlenwasserstoffe überhandnehmen. Da Naphthene schon in den leicht siedenden Fraktionen vorkommen, so nimmt Engler an, daß sie erst sekundär aus den Spaltstücken, wahrscheinlich durch Polymerisation von Äthylenkohlenwasserstoffen, entstehen.

Eine interessante, näher noch nicht untersuchte Frage ist die, ob bei dem Krakingprozeß eine Neubildung von Paraffin, wie es von vielen Seiten angenommen wird, stattfinden kann. Tatsache ist es, daß man beim vorsichtigen Verkraken paraffinhaltiger Rohöle mehr Paraffin als mittels gewöhnlicher Dampfdestillation erhalten kann, ebenso kann man bedeutende Mengen Paraffin durch Verkrakung solcher Ölgoudrone gewinnen, die scheinbar paraffinfrei oder jedenfalls paraffinarm sind. Nach dem aber, was ich oben über die vermutliche Umwandlung von Protoparaffin in Pyroparaffin mitgeteilt habe, scheint es mir auch hier mehr als wahrscheinlich, daß die erhöhten Ausbeuten an kristallinischem Paraffin beim Verkraken von Rohölen und Ölrückständen nicht einer Neubildung von Paraffin, sondern der Zersetzung der kristallisationshindernden viskosen Öle zu verdanken sind (vgl. S. 215 die Versuche Mendelejews).

Gleichzeitig mit der Abspaltung der abdestillierenden kleineren Stücke geht beim Kraking, wie schon oben gezeigt wurde, eine Polymerisation der zurückbleibenden Reststücke zu größeren Molekülen vor sich. Nachdem nun die gekrakten Kerosindestillate, sowie eventuell Paraffinöle oder auch unzersetzte Schmieröle[2]) abgetrieben worden sind, bleibt in dem Kessel eine asphaltartige Masse zurück, die zum Teil aus den ursprünglich im Rohöl vorhandenen Asphaltstoffen, zum Teil aus den durch Polymerisation neu gebildeten Verbindungen besteht. Treibt man die Destillation noch weiter, to treten in Destillaten sehr interessante hochschmelzende und hochmolekulare kristallinische Körper auf, die der Gruppe der aromatischen polyzyklischen Kohlenwasserstoffe anzugehören scheinen. Aus dem sogenannten „Petrozen", prachtvoll grünem Kristallgemenge, das von Tweddle in den Helmen und Abzugsrohren der Krakingkessel aufgefunden und in verschiedene Fraktionen, wie „Viridin", „Karbozen", „Karbopetrozen" u. dgl. zerlegt wurde, haben Prunier und David[3]) neben hochschmelzenden Paraffinen (Schmelzpunkt bis 85°), durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln, Fällen mit Pikrinsäure u. dgl., Anthrazen, Phenanthren, Chrysen u. dgl. polyzyklische Kohlenwasserstoffe isoliert; der Kohlenstoffgehalt der höchsten Glieder dieser Gruppe erreichte 96% und der

[1]) Berichte 30, 2908 und 2915.

[2]) Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, daß ein Teil der beim Kraking zu gewinnenden Schmieröle während des Prozesses selbst, durch Polymerisation der ungesättigten Spaltstücke neugebildet wird.

[3]) Cpt. rend. 86, 991.

Schmelzpunkt 300°. Ähnliche Körper, u. a. das Picen $C_{22}H_{14}$ (Schmelzpunkt 350°) und Craken $C_{24}H_{18}$ (Schmelzpunkt 308°) sind von Klaudy und Fink[1]) als Zersetzungsprodukte des galizischen Erdöls aufgefunden worden; da sich diese Körper nitrieren und bromieren, sowie mit Chromsäure zu Chinonen oxydieren lassen, ist ihre Zugehörigkeit zu polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht zu bezweifeln. Dasselbe läßt sich auch von den von Divers und Nakamura[2]) bei der Destillation des japanischen Erdöles erhaltenen hochschmelzenden Körpern der allgemeinen Formel $(C_4H_3)^n$ sagen, da auch diese zu Chinonen oxydiert werden. Dagegen konnten Zaloziecki und Gans[3]) durch wiederholte Extraktion und Kristallisation eines galizischen Petrozens 10 verschiedene, konstant schmelzende Fraktionen (mit Schmelzpunkt von 140 bis 250° und Kohlenstoffgehalt von 91,8 bis 94,4%) ausscheiden, die alle bei der Behandlung mit Chromsäuregemisch nur Kohlensäure, aber keine Chinone, und auch mit Salpetersäure nur kleine Mengen Nitroprodukte ergaben und somit nicht zu polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen gezählt werden dürften. Es wäre sehr interessant, diese divergierende Resultate nochmals zu prüfen, um den Grund der Divergenz aufzuklären. Sehr interessant und einer näheren Untersuchung wert ist auch der hierher gehörende Befund Mortons[4]), nach welchem verschieden gefärbte, gut kristallisierte, ziemlich konstant schmelzende und somit scheinbar einheitliche Körper dieser Gruppe in je zwei zerlegt werden können, von denen der eine ungefärbt und gewöhnlich fluoreszierend ist, der andere dagegen die Rolle des Pigments spielt; so z. B. gelang es Morton, das Viridin von Tweddle in farbloses Petroleszen und das schön grün gefärbte Thallen zu spalten. Die gleiche Erscheinung bestätigen Divers und Nakamura an ihren Produkten, die sich in farblose und gefärbte (letztere, wie bei Morton, in viel kleineren Mengen) zerlegen ließen; die Zusammensetzung dieser und jener erwies sich gleich.

Als letztes Produkt bleibt beim Kraking im Destillierkessel sogenannter Petroleumkoks, ein harter, poröser, glänzender Körper, zurück. Man begegnet oft der Meinung, dieser Koks (wie auch der Koks aus Steinkohle) sei wesentlich eine Modifikation des elementaren Kohlenstoffs, und die Gegenwart kleinerer Mengen anderer Elemente, vor allem Wasserstoff und Sauerstoff, sei sozusagen zufällig. Dies ist jedenfalls unrichtig. Der Koks ist vielmehr als ein Gemenge von sehr hochmolekularen, wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffen, wahrscheinlich polyzyklischen Charakters, aufzufassen. Aus dem pennsylvanischen Petroleumkoks (mit einem Gehalt von etwa 97% C) haben Prunier und Varenne[5]) bereits vor vielen Jahren mittels Schwefelkohlenstoff einen in der Durchsicht blutroten Körper mit 93 bis 95% C extrahiert und diesen mittels anderer Lösungsmittel in verschiedene Fraktionen zerlegt, darunter eine gelbe, viskose Substanz mit etwa 25% Sauerstoff.

---

[1]) Monatshefte 21, 118. [2]) Journ. of the chem. soc. 1885, 47, 924.
[3]) Chemiker-Zeit. 24, 535, 553. [4]) Journ. of Frankl. inst. 64, 273.
[5]) Bull. de la soc. Par. 1884, 33, 587.

Der Rest nach der Extraktion des Koks mit Schwefelkohlenstoff (dieser wird übrigens von der behandelten Substanz so hartnäckig zurückgehalten, daß seine vollständige Austreibung erst bei 200 bis 250° gelingt!) enthält bis 98% C (der Formel $(C_7H_2)_x$ entsprechen 97,67% C). Einen noch wasserstoffreicheren Petroleumkoks hat Markownikow analysiert und darin 90,7% C und 4,98% H gefunden.

Der Erdölkoks ist, dank seinem sehr geringen Aschengehalt, ein sehr wertvolles Material für gewisse Zwecke, z. B. für Elektrodenfabrikation; seine Ausbeute aus Erdöl ist um so höher, je harz- und asphaltreicher das Erdöl ist.

Eine dem soeben behandelten Krakingprozeß nahestehende Ausführungsweise der destruktiven Destillation ist die sogenannte Druckdestillation. Das Wesen dieses, zum erstenmal von Young in Schottland zur Verarbeitung von sogenannten Schieferölen eingeführten Verfahrens besteht darin, daß in der Destillierblase während der ganzen Destillationsdauer ein bestimmter Überdruck eingehalten wird und die Spaltungsprodukte aus der Blase durch ein spezielles Ventil nur in dem Maße entweichen, als die Tension ihrer Dämpfe diesen Überdruck übersteigt.

Der Effekt der Druckdestillation im Vergleich zum gewöhnlichen Krakingprozeß scheint im allgemeinen der zu sein, daß die Spaltung der Moleküle symmetrischer verläuft, d. h. die Stelle, an der ein Molekül in zwei Stücke gesprengt wird, sich mehr nach seiner Mitte verschiebt. Die niedrigmolekularen gasförmigen und sehr hochmolekularen asphalt- und koksartigen Zerzetzungzprodukte werden daher bei der Druckdestillation in kleinerer, die flüssigen Produkte von mittlerer Molekulargröße dagegen in größerer Menge erhalten, als beim gewöhnlichen Krakingprozeß unter Atmosphärendruck. Dieser charakteristische Verlauf der Druckdestillation ist besonders schön aus den Versuchen von Thorpe und Young[1]) zu ersehen. Diese Forscher destillierten ein bei 46° schmelzendes Paraffin (mit 85,14% C und 14,81% H) unter Überdruck von 20 bis 25 Pf. Neben kleinen Mengen Gas wurden wesentlich zwischen 100 und 300° siedende flüssige Produkte erhalten (nur etwa 7% des Ganzen siedete von 18 bis 100°). Beim Fraktionieren des erhaltenen Gemisches und näherer Untersuchung der einzelnen Fraktionen erwies sich nun, daß diese aus etwa gleichen Teilen von Paraffin- und entsprechenden Olefinwasserstoffen bestanden, also z. B. die Fraktion 65 bis 68° aus gleichen Teilen Hexan und Hexylen, Fraktion 94 bis 97° aus gleichen Teilen Heptan und Heptylen usw. Das weist darauf hin, daß die ursprünglichen Paraffinmoleküle sich gerade in der Mitte ihrer Ketten spalten ließen, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2 - CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 = \\ CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3. \end{array}$$

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. 165, 1.

Solche symmetrische Spaltung ließ sich bis zu der Fraktion 193 bis 195°, aus gleichen Mengen Undekan und Undezylen bestehend, nachweisen; in den höheren Fraktionen herrschten allerdings die gesättigten Kohlenwasserstoffe über den Olefinen vor, was auf eine weniger symmetrische Spaltung hinweist.

Ähnliche symmetrische Spaltungen bei der Druckdestillation von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen haben Kraemer und Spilker[1]) beschrieben. So z. B. erhielten sie aus Xylostyrol beim Destillieren unter Druck von 10 Atm. in ziemlich guter Ausbeute Toluol und Pseudokumol, wohl nach der Gleichung:

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—C_6H_3(CH_3)_2 + H_2 = C_6H_5CH_3 + C_6H_2(CH_3)_3.$$

Der bei dieser Spaltung mitwirkende Wasserstoff war bei der anderen hier vor sich gehenden Reaktion in Freiheit gesetzt, nämlich bei der Ringschließung des Xylostyrols zu Methylanthrazen nach der Gleichung:

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—C_6H_3(CH_3)_2 = C_6H_4\begin{cases}\diagup\ \overset{H}{C}\ \diagdown \\ \diagdown\ \underset{H}{C}\ \diagup\end{cases}C_6H_3CH_3 + CH_4 + H_2.$$

Daß die primären Prozesse der Spaltung von sekundären Polymerisations- und Isomerisationsvorgängen begleitet werden, braucht — nach dem, was bereits oben mitgeteilt wurde — nicht wieder erörtert zu werden.

Bei der Druckdestillation von Erdölprodukten findet der symmetrische Verlauf der Spaltung seine Äußerung, wie gesagt, darin, daß bei richtiger Führung des Prozesses nur relativ wenig Gase und Pech, dagegen viel flüssige Spaltungsprodukte von mittlerer Molekulargröße entstehen. So z. B. konnte auf den Riebeckschen Montanwerken, nach dem Druckdestillationsverfahren von Krey[2]), aus einem schweren Paraffinöl (spez. Gew. 0,912 bei 17,5) bis 80% eines Leuchtöldestillats vom spez. Gew. 0,800 bis 0,820 erhalten werden. Höchst interessant ist es, daß das Destillat dabei während des ganzen Prozesses sich wesentlich gleich blieb, und man somit dasselbe Produkt erhielt, einerlei, ob 30 oder ob 80% der Charge aus der Blase abgenommen wurden. Die Gasverluste dagegen stiegen mit dem Fortschreiten des Prozesses, auch wurde der in der Blase zurückbleibende Rest immer dicker und näherte sich dem Koks, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Abgenommen Destillat in %	Verlust	Rest
25 bis 30	4	Gutes Schmieröl 930 bis 950; $E_{50} = 7$ bis 10.
50	7	Glänzendes, schwarzes Asphaltöl.
80	15 bis 18	Kokiger Asphalt.

Ähnliche Resultate hat auch Engler[3]) bei der Prüfung des Kreyschen Verfahrens enthalten. Aus Ölheimer Erdölrückständen vom spez.

---

[1]) Berichte 1900, 2265. [2]) D.R.P. 37728. [3]) Dinglers Polyt. Journ. 268, 88; Engler und Schneider: Berichte 30, 2919

Gew. 0,923 wurden bei 2 bis 5 Atm. Druck, neben 8% Gasverlust und 17% Koks, 75% Destillat vom spez. Gew. 0,800 erhalten, wovon etwa 24% bis 150°, etwa 61,5% von 150° bis 300° siedeten; einzelne Fraktionen dieses Destillats enthielten 27 bis 40% ungesättigter, von Schwefelsäure absorbierbarer Kohlenwasserstoffe. Eine nähere Untersuchung eines Druckdestillates von schwerem Braunkohlenteeröl seitens Engler und Schneider zeigte, daß darin sowohl Grenzkohlenwasserstoffe und Olefine, wie auch Naphthene und schließlich auch aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten waren.

Die physikalisch-chemischen Grundlagen des Druckdestillationsprozesses sind noch sehr wenig aufgeklärt. Wenn man die Bedeutung des Druckes, wie es meist geschieht, darin erblickt, daß dadurch Kohlenwasserstoffe über ihren Siedepunkt hinaus, ohne daß sie verdampfen, erhitzt werden können, wodurch sie verschiedene Zersetzungen erleiden, die beim Sieden unter Atmosphärendruck, also bei niedrigerer Temperatur, ausbleiben, — so trifft man damit nur eine — und zwar die am wenigstens wichtige — Seite der Gesamterscheinung. Denn das sowohl theoretisch, wie auch praktisch interessanteste Moment an dem Druckdestillationsprozeß liegt darin, daß hochmolekulare und schon beim Atmosphärendruck sehr hoch und nicht unzersetzt siedenden Verbindungen bei gleich hohem Erhitzen unter Druck auf andere Weise, als ohne Druck sich spalten lassen, daß also neben der Temperatur auch der Druck als solcher auf den Verlauf des Spaltungsvorganges einen bedeutenden Einfluß auszuüben scheint.

Nun weiß man, daß der Einfluß des Druckes auf die nur in flüssiger Phase verlaufenden chemischen Prozesse recht unbedeutend ist. Man nimmt daher gewöhnlich mit Peckham[1]) an, daß die Spaltungsprozesse bei der Druckdestillation der Erdölprodukte nicht im flüssigen Öl, sondern im Dampfraume verlaufen. Diese Frage verdient gewiß noch näher untersucht zu werden. Daß die Ansicht von Peckham keine ausschließliche Gültigkeit hat, daß vielmehr die Spaltung auch in Abwesenheit der Dampfphase hervorgerufen werden kann, scheint aus dem Verfahren von Testelin und Renard[2]) geschlossen werden zu müssen. Denn nach diesem Verfahren soll die Umwandlung von schwereren Mineralölen in leichtere dadurch erreicht werden können, daß man das Öl bei 400 bis 450° durch enge Schlangenröhren fließen läßt, wobei innerhalb des Rohrsystems ein so hoher Druck unterhalten wird, daß das Öl das Rohrsystem ohne zu verdampfen, nur in flüssigem Zustande, durchströmt.

Der Einfluß des Druckes ließe sich vielleicht durch die Annahme erklären, daß die Hitzespaltung der organischen Moleküle ein — im Momente der Spaltung — umkehrbarer Vorgang ist und z. B. der bekannten Dissoziation des Kalziumkarbonats zu CaO und CO_2 in Parallele gesetzt werden kann. Daß, im Gegensatz zum letzteren Fall, die Umkehrbarkeit bei der Spaltung der organischen Moleküle nicht erhalten bleibt, läßt sich aus den sofort nach der Dissoziation des

[1]) Dinglers Polyt. Journ. 193, 173. [2]) D.R.P. 226958.

Moleküls eintretenden Umlagerungen der Affinitäten verstehen. So z. B. könnte in dieser Annahme ein Paraffinmolekül primär nach dem Schema:

$$R—CH_2—CH_2—CH_3 \rightarrow\!\!\!\!\rightarrow R—CH_2—CH< + H—CH_3$$

dissoziieren, der Rest $R—CH_2—CH_2<$ würde sich dann zu $R—CH=CH_2$ umlagern.

Sollten aber wirklich auf diese Weise die Spaltungsprozesse der organischen Moleküle im ersten Moment umkehrbare Vorgänge sein, so müssen sie sich durch die Druckerhöhung um so mehr zurückdrängen lassen, je höher die Dampftension der Spaltstücke ist. Es müssen mit anderen Worten die mit Entbindung von gasförmigen Spaltstücken verknüpften Zersetzungsprozesse infolge der Druckerhöhung gegenüber den nur flüssige Produkte ergebenden zurücktreten[1]).

Ein anderes Moment, das eventuell auch im Sinne einer größeren Ergiebigkeit der Druckdestillation an flüssigen Produkten auf Kosten von Gasen wirken kann, ist in der Polymerisation und Kondensation der primär entbundenen ungesättigten gasförmigen Spaltstücke zu flüssigen Produkten unter der Einwirkung von Überdruck zu suchen. Auf diese Weise wäre vielleicht die folgende merkwürdige, bereits ältere und leider nicht näher verfolgte Beobachtung von Hayes[2]) zu erklären. Ein leichtes (spez. Gew. etwa 0,640) und leichtsiedendes, keinen festen Fleck auf Papier hinterlassendes (also ölfreies) pennsylvanisches Benzin wurde in stehenden eisernen Zylindern mit Wasserdampf bei etwa 100° C und unter 50 PS Druck während längerer Zeit, unter zeitweiser Nachfüllung von frischem Benzin, durchgeblasen. Es wurde nun nach solcher Operation in den Kesseln 2 bis 10% eines gelbbraunen Öls gefunden, das nach Abtreiben des Benzins ein spez. Gew. 0,850 bis 0,860 hatte, über 200° siedete und bei der Destillation u. a. Paraffin ausschied. Der Verfasser schreibt das Entstehen dieses Öles einer Zersetzung des ursprünglichen Benzins zu. Mir scheint die Annahme viel wahrscheinlicher, daß das Ausgangsbenzin (Hayes erwähnt, daß es „of the cheapest kind" war) ungesättigte, durch ungenügende Raffination nicht ausgeschiedene Zersetzungsprodukte enthielt, die sich durch längere Erwärmung unter Druck zu öligen Verbindungen polymerisiert haben.

Zum Schluß noch einige Worte über den Charakter der durch den Krakingprozeß, bzw. durch die Druckdestillation zu erhaltenden Destillate. Wie wir gesehen haben, ist die Spaltung der Kohlenwasserstoffe primär stets von einer starken Zunahme des Grades der Ungesättigkeit begleitet. Wenn die sekundären Vorgänge der Polymerisation und Kondensation dieser Zunahme auch entgegenarbeiten, so erweisen sich die durch destruktive Destillation erhaltenen Produkte immerhin stets be-

[1]) Ich bin mir natürlich bewußt, daß diese Erklärung der Wirkungsweise des Überdrucks recht hypothetisch ist, wage aber sie vorzubringen erstens, weil sie einigen neuerdings von E. Fischer u. a. ausgesprochenen Annahmen über den Mechanismus organischer Reaktionen (z. B. der sog. Waldenschen Umlagerung) gewissermaßen analog ist, zweitens weil sie zu verschiedenen weiteren experimentellen Fragestellungen führen kann.

[2]) Amer. journ. of science 1871, 2, 184.

deutend reicher an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, enthalten auch größere Mengen gefärbter Stoffe, als die entsprechenden Produkte der gewöhnlichen Dampfdestillation und lassen sich daher im allgemeinen viel schwerer als die letzteren raffinieren. Dieses — in Verbindung mit unvermeidlichen Gasverlusten und großem Heizmaterialverbrauch — erklärt es, warum die destruktive Destillation viel weniger als die gewöhnliche Dampfdestillation verbreitet ist.

6. Pyrogene Zersetzung.

Unter pyrogener Zersetzung versteht man bekanntlich die Summe der Reaktionen, die an einem Stoffe unter der Einwirkung von sehr hohen Hitzegraden ablaufen. In der letzten Zeit haben diese Reaktionen auf unserem Gebiete eine große Bedeutung zur Fabrikation von aromatischen Kohlenwasserstoffen einerseits, von Benzin aus schweren Ölen andererseits gewonnen.

Die grundlegenden Untersuchungen über die pyrogene Zersetzung von Kohlenwasserstoffen gehören Berthelot[1]) und sind schon über 50 Jahre alt. Berthelot erhitzte verschiedene Kohlenwasserstoffe in Glasglocken bis zur beginnenden Erweichung des Glases (etwa 600 bis 700°), verfolgte die dabei stattfindenden Veränderungen und kam nun zu folgenden Resultaten. Durch die Einwirkung von hohen Hitzegraden finden zweierlei diametral entgegengesetzte Prozesse statt: einerseits synthetische („synthèse pyrogénée"), andererseits analytische („analyse pyrogénée). Sowohl diese wie jene können auf dreierlei Weise verlaufen, nämlich:

pyrogenetische Synthese:

1. molekulare Kondensation, z. B. von C_2H_2 zu C_6H_6, C_8H_8 (Styrol) usw.
2. direkte Vereinigung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserstoff, z. B. von $C_2H_4 + H_2$ zu C_2H_6;
3. direkte Vereinigung von Kohlenwasserstoffen unter sich, z. B. von $C_6H_6 + C_2H_2$ zu C_8H_8.

pyrogenetische Analyse:

1. molekulare Zersetzung, z. B. von Styrol C_8H_8 in C_2H_2 und C_6H_6;
2. direkter Zerfall von Kohlenwasserstoffen unter Abspaltung von Wasserstoff, z. B. von C_2H_6 in C_2H_4 und H_2;
3. direkte Spaltung von Kohlenwasserstoffen in kleinere Stücke z. B. von C_8H_8 in C_2H_2 und C_6H_6.

Eine direkte Spaltung eines Kohlenwasserstoffmoleküls in reine Elemente ist dagegen ausgeschlossen. Die wichtigste Rolle bei den Kondensationen fällt dem Azetylen zu, als dessen Kondensationsprodukte aromatische und polyaromatische Kohlenwasserstoffe entstehen.

Zwischen jeder Art der synthetischen und der ihr entsprechenden analytischen Reaktion kann sich ein mit der Temperatur verschiebbarer Gleichgewichtszustand einstellen. Da aber dieses Grenzgleichgewicht erst nach einer gewissen für jede Reaktion verschiedenen Zeit erreicht werden kann, so kommt es, daß manche Verbindungen auch bei solchen Temperaturen gleichzeitig bestehen oder sich bilden können, deren länger dauernde Einwirkung sie ganz zerstören würde. Je höher die Temperatur, um so mehr überwiegen die Abspaltung von Wasserstoff und die Kondensation der ungesättigten Reste zu hochmolekularen,

[1]) Ann. de chim. et de physique 1866, 9, 445.

schwerflüssigen kohlenstoffreichen Verbindungen. „Diese nacheinander folgenden Kondensationen führen wahrscheinlich zur Bildung von asphaltartigen und bituminösen Karbüre und laufen aus in der Bildung von Kohle, eines noch wasserstoffhaltigen Produktes, dessen Wasserstoffgehalt um so größer ist, bei je niedrigerer Temperatur die Kohle sich gebildet hat. Die Kohle ist somit nicht mit echten einfachen Körpern vergleichbar, sondern ist mit den höchst kondensierten, sehr wasserstoffarmen und außerordentlich hochmolekularen Kohlenwasserstoffen in eine Reihe zu setzen. Der reine Kohlenstoff ist gewissermaßen ein Grenzzustand, der auch durch die höchsten von uns produzierten Hitzegrade kaum realisiert werden kann."

Diese Hauptergebnisse der Untersuchungen von Berthelot haben im wesentlichen bis heute ihre Bedeutung erhalten, obwohl sie in manchen Punkten von verschiedenen Seiten angegriffen worden sind. Besonders viele Einwände sind gegen die Berthelotsche Annahme von Gleichgewichtszuständen gebracht worden[1]); aber auch hier, obwohl ein direkter Nachweis solcher Zustände von Berthelot selbst nicht erbracht worden war und obwohl die Durchkreuzung verschiedenartiger Reaktionen, wie es besonders Haber zeigte, der Berthelotschen Annahme sehr große Schwierigkeiten verursacht, kann seine Idee nicht als ganz widerlegt betrachtet werden. So z. B. haben Worstall und Burwell[2]) gefunden, daß die pyrogene Zersetzung verschiedener Kohlenwasserstoffe immer die gleichen Produkte ergibt, wenn nur die Bedingungen der Zersetzung dieselben bleiben, was doch für die Ausbildung von Gleichgewichtszuständen spricht.

Von den späteren Untersuchungen über die pyrogene Zersetzung von Kohlenwasserstoffen sind besonders die von Haber[3]) hervorzuheben, der diesen Prozeß mit den oben besprochenen, bei niedrigeren Temperaturen verlaufenden Spaltungen insofern verband, als er zeigte, daß der Charakter des Zerfalls der Moleküle in beiden Fällen derselbe ist. Es findet nämlich auch bei hohen Temperaturen keine direkte Wasserstoffabspaltung statt, sondern eine Wasserstoffverschiebung von einem Kohlenstoffatom zum andern, unter gleichzeitiger Auflösung der Bindung zwischen den betreffenden Kohlenstoffatomen, also unter Spaltung der Moleküle in zwei Teile. Während aber das Molekül bei den niederen Temperaturen in zwei annähernd gleich große Stücke zerfällt (vgl. oben die Versuche von Thorpe und Young), sind die Spaltstücke bei der pyrogenen Zersetzung von etwa 600° an durchaus ungleich; und zwar werden ein oder höchstens zwei Kohlenstoffatome als Grenzkohlenwasserstoffe — also als CH_4, bzw. C_2H_6 — abgespalten, während das größere Spaltstück als Olefin zurückbleibt[4]); Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppel-

[1]) Vgl. Lewes: Journ. of the soc. chem. ind. 1892, 584; Haber: Experimentelle Untersuchungen über Zersetzung von Kohlenwasserstoffen 1895.

[2]) Americ. journ. of chem. 1897, 19, 815. [3]) l. c.; auch Berichte 1896, 2691.

[4]) Neuere Versuche von Calingaert (Journ. of the Americ. chem. soc. 1923, 45, 130) zeigen, daß bei der Hitzespaltung auch die nähere Struktur der Kohlenwasserstoffe von großer Bedeutung ist. Beim Erhitzen auf 600° ließ sich das *n*-Pentan zu 80% zu $C_2H_5 + C_3H_7$ und nur zu 20% zu $C_4H_9 + CH_3$ spalten;

bindungen, sowie Azetylen und seine Homologe werden unter gewöhnlichen Bedingungen nur in untergeordneter Menge gebildet (und die letzteren zum größten Teil zu aromatischen Kohlenwasserstoffen polymerisiert). Bei noch höheren Temperaturen (900 bis 1000°) wird kein Äthan mehr, sondern nur Methan abgespalten, und auch von den niederen Olefinen nur Äthylen gebildet, daneben wird auch viel Wasserstoff abgesprengt[1]). Dieses alles bezieht sich auf Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe; die aromatischen dagegen verhalten sich anders, da hier die C-C-Bindung gegen die Hitzewirkung beständiger ist als die C-H-Bindung. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe zerfallen daher in der Hitze schwerer als die Grenzkohlenwasserstoffe, spalten dagegen viel leichter Wasserstoff ab; so wird z. B. aus Benzol Diphenyl gebildet u. dgl.

Die pyrogene Zersetzung von Naphthenen einzeln für sich ist leider bisher noch wenig untersucht worden. Nach Jones[2]) entstehen aus Hexamethylen bei etwa 500°, in Gegenwart von porösem Porzellan als Katalysator, Benzol und Wasserstoff einerseits, Methan, Äthylen u. dgl. andererseits. Es findet somit Spaltung sowohl der C-H-, wie auch der C-C-Bindungen statt.

Eine viel diskutierte Frage ist die über die Bildungsweise der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus den zu anderen Klassen gehörenden.

Wie oben erwähnt, muß man, nach Berthelot, die Hauptrolle dabei dem Azetylen zuschreiben. Spätere Untersuchungen haben dieser Ansicht manche Stütze gebracht, insofern wenigstens es sich um die Bildung dieser Verbindungen aus Grenzkohlenwasserstoffen handelt. Eine der interessantesten Beobachtungen, die hierher gehört, ist von Haber (l. c.) gemacht worden: normales Hexan liefert bei seiner Zersetzung bei 600 bis 800° dieselben Ausbeuten an Benzol, wie das Trimethylätylen; dies macht es sehr wahrscheinlich, daß in beiden Fällen der Mechanismus der Benzolbildung der gleiche ist, d. h. daß Benzol auch aus Hexan nicht durch einfache Abspaltung von Wasserstoff und Ringschluß entsteht, sondern durch Kondensation ebensolcher Reste einer tiefgehenden Zersetzung, aus welchen es auch bei der Pyrogenisation des Trimethyläthylens gebildet wird, d. h. am wahrscheinlichsten aus Azetylen.

Daß die Kondensation des Azetylen bei hohen Temperaturen und unter günstigen Umständen sehr große Ausbeuten aromatischer Kohlenwasserstoffe ergeben kann, haben die eingehenden Versuche R. Meyers[3]) bestätigt. Er hat eine Mischung gleicher Volumina Azetylen und Wasserstoff nacheinander durch zwei Rohre strömen lassen, von denen

---

das erste Radikalpaar ging hauptsächlich in $C_2H_6 + C_3H_6$ über, und etwa nur die Hälfte davon in $C_2H_4 + C_3H_8$; aus dem zweiten Paar entstanden CH_4, C_4H_8 und C_4H_6. Das isomere *i*-Pentan bildete dagegen unter gleichen Bedingungen $2^1/_2$mal mehr Methan und gar kein C_3H_8, sondern nur C_3H_6.

[1]) Wie wir oben gesehen haben, beginnt die Wasserstoffspaltung auch bei viel niedrigeren Temperaturen, wenn nur die Erhitzung lange genug dauert; dieses hatte bereits Vohl (Dinglers Journ. 177, 58) in seinen vom Jahre 1865 datierenden Versuchen erkannt.

[2]) Chem. Soc. Trans. 1915, 107, 1507.

[3]) Berichte 1912, 1609 und 1913, 3183.

das erste bis 640 bis 650°, das zweite bis 800° erwärmt wurde, und erhielt auf diese Weise bis 60% aromatischen Teers, mit Gehalt von etwa 20% Benzol; neben Benzol waren im Teer auch andere aromatische und polyaromatische Kohlenwasserstoffe enthalten. Die Rolle von Wasserstoff in Meyers Versuchen bestand nur darin, daß er das Azetylen durch seine Gegenwart verdünnte. Die Reaktion mit reinem Azetylen geht nämlich zu energisch vor sich und gibt leicht Explosionen, unter Zersetzung zu Kohlenstoff und Wasserstoff. Aber solche Verdünnung, die die Umwandlung von Azetylen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen begünstigt, ist stets auch bei der Pyrogenisation von Erdöl vorhanden, da hier das Azetylen von viel größeren Mengen anderer Dämpfe begleitet wird.

Für die Annahme, daß bei der Pyrogenisation der Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe diese Verbindungen vorher eine tiefe Zerlegung erleiden müssen, und daß nur das Wiederzusammentreten von kleineren Spaltstücken (z. B. C_2H_2) und nicht der Ringschluß von größeren zur Bildung von Benzol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen führt, spricht auch folgendes. Wie wir schon früher, im Kapitel über den Crakingprozeß erwähnt haben, sind die Paraffinkohlenwasserstoffe leichter als alle anderen der thermischen Zersetzung zugänglich; dagegen muß man sie, um aromatische Kohlenwasserstoffe zu erhalten, viel stärker erhitzen, als solche Kohlenwasserstoffe, bei denen man die Vorexistenz von fertigen Benzolringen vermuten kann. Nämlich: durch Erhitzen des Masuts aus Oklahomaerdöl unter Druck erhielten Brookes und Humphrey[1]) schon bei 420° und 100 Pfund ziemlich viel Benzol und seiner Homologe, während aus Paraffin (Schmelzpunkt 53°), unter gleichen Bedingungen, gar keine aromatische Kohlenwasserstoffe entstanden; aus demselben Paraffin aber wurden Benzol und Toluol beim Erhitzen auf 420° und 100 Pfund Druck gebildet, nachdem in dasselbe eine Phenylgruppe eingeführt worden war. Benzol und seine Homologe konnten auch aus dem gewöhnlichen Paraffin erhalten werden; aber dazu mußte dieses viel höher erhitzt werden: bis 500° bei 10 Atm., oder bis 600° bei gewöhnlichem Druck[2]). Schließlich kann, als indirekte Bestätigung Berthelots Ansicht über die Rolle des Azetylens bei der Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe, die Beobachtung Bones und Cowards[3]) dienen, daß bei Temperaturen über 800° das Methan eine größere Beständigkeit besitzt als das Azetylen, und daß die Polymerisation des letzteren zu Benzol ihr Maximum zwischen 600 und 700° erreicht. Dies ist aber eben dasjenige Temperaturintervall, welches bei gewöhnlichem Druck das günstigste für die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe ist.

Gegen die Annahme des Azetylens als Zwischenglied bei der pyrogenetischen Bildung von Benzol u. dgl. wird gewöhnlich der Umstand geltend gemacht, daß in den Zersetzungsgasen faktisch keine nennenswerten Mengen Azetylen zu finden sind; dies wäre aber leicht da-

---

[1]) Journ. of the Americ. chem. soc. 1916, 393. [2]) Egloff und Twomey, Journ. of phys. Chem. 1916, 20, 515, [3]) Chem. Soc. Trans. 1908, 93, 1197.

durch zu erklären, daß die Kondensation von Azetylen in statu nasc. sehr rasch vor sich geht.

Als Zwischenstufe bei der Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus den Paraffinkohlenwasserstoffen können, wie es scheint, auch die Olefine dienen. Zugunsten dieser Annahme spricht z. B. die Tatsache, daß die Benzolfraktion des Steinkohlenteers, die man bei verhältnismäßig niederer Temperatur erhält, viel reicher an Olefinen ist, als eine entsprechende Teerfraktion, die bei höherer Temperatur entstanden war; bei weiterer Pyrogenisation des erstgenannten Teers vermindert sich der Gehalt an Olefinen, der von Benzol aber steigt. Hierher gehört auch die Beobachtung Bones und Cowards (l. c.), daß das Athylen sich schon bei 570 bis 580° zu Wasserstoff und Azetylen zersetzt, welches seinerseits, sich zu Benzol polymerisiert. Schließlich ist auch der Übergang von Paraffinkohlenwasserstoffen zu den aromatischen über Butadiene möglich, deren Gegenwart in den Gasen und niedrigsiedenden Fraktionen bei der Pyrogenisation von Erdölprodukten mit Bestimmtheit zuerst von Gutt[1]) nachgewiesen worden ist. Den Untersuchungen Staudingers und seiner Mitarbeiter zufolge, polymerisiert sich Isopren bei 600 bis 700° vollständig zu Teer, welches nur u. a. Benzol und seine Homologe enthält, bei 800° aber bildet es ein Teer, welches so gut wie ausschließlich aus aromatischen Kohlenwasserstoffen besteht.

Auf eine andere Weise, als aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, kann möglicherweise die Bildung des Benzols und seiner Homologen aus Naphthenen erfolgen. In einem der Kapitel des ersten Teiles dieses Buches haben wir gesehen, daß in Gegenwart solch energischer Katalysatoren, wie Palladium, Nickel u. dgl., Naphthene mit sechsgliedrigem Ring schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen der sog. Dehydrogenisation unterworfen sind, d. h. die Hälfte der Methylenwasserstoffe abspalten und in entsprechende aromatische Kohlenwasserstoffe übergehen. Welche Rolle dieser Prozeß der Dehydrogenisation bei der Bildung des Benzols und seiner Homologe bei der Pyrogenisation der Erdölprodukte faktisch spielt, ist vorläufig mit Sicherheit schwer zu sagen. Schon wenn man die eben genannten, energischen Katalysatore durch schwächere ersetzt, verlangt die Dehydrogenisation viel höhere Temperaturen und verläuft viel weniger glatt. So fand Jones[2]), daß Hexamethylen bei Erwärmung auf 490 bis 510° in Gegenwart von porösem Porzellan (als Katalysator), außer Benzol und Wasserstoff, auch Methan, Äthylen u. dgl. bildet. Auch Zelinsky[3]) erhielt, indem er die Heptanaphthenfraktion (Siedepunkt 98 bis 102°, spez. Gew. 0,768) in Gegenwart von Thoriumoxyd erhitzte, nur gegen 30% Toluol und Benzol; das Vorhandensein des letzteren beweist, daß hier gleichzeitig mit Dehydrogenisation auch Abspaltung der Methylgruppe stattfindet; auch in den diese Zersetzung be-

[1]) Neft. Djelo 1916, No. 14. Davidson (Journ. of the ind. eng. chem. 1918, 901) hat viel Butadien auch in den Pyrogenisationsprodukten von Äthan und Propan gefunden. [2]) Chem. Soc. Trans. 1915, 107, 1507.

[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1915, 1807.

gleitenden Gasen fand Zelinsky, neben 61.7 bis 68,1 % Wasserstoff, 28 bis 22,6 % Methan und 8,7 bis 9,3 % ungesättigter Kohlenwasserstoffe; und als er Thoriumoxyd durch einen schwächeren Katalysator, z. B. durch Zinkoxyd ersetzte, so erhielt er ein Gas, welches nur zur Hälfte aus Wasserstoff bestand, mit einem Gehalt von 35,4 % Methan und 14,3 % ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Schließlich fanden Ipatiew und Dowgelewitsch[1]), daß Hexamethylen in Abwesenheit jeglicher Katalysatoren, beim Erwärmen in einem Eisenrohr unter gewöhnlichem Druck, sich erst bei 730° zersetzt und ein Kondensat gibt, in dem Benzol ganz fehlt. Zwar wurde dieses Kondensat, vor der Prüfung auf seinen Benzolgehalt mit Nitrirgemisch einer Waschung mit Schwefelsäure 1,84 unterworfen, so daß kleine Mengen Benzol gelöst werden und auf diese Weise der Beobachtung entschlüpfen konnten, aber natürlich nur kleine Mengen; und auch das Gas, welches bei der Zersetzung des Hexamethylens entwickelt wurde, enthielt 14 % ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Dies alles spricht eher dafür, daß bei der gewöhnlichen pyrogenetischen Zersetzung des Erdöls, ohne Katalysatoren, der Prozeß der einfachen Dehydrogenisation keine wesentliche Rolle spielt.

Übrigens, was Erdöl selbst betrifft, so kann schon deshalb keine Rede sein von Toluol- und Benzolbildung nur durch einfache Dehydrogenisation von Naphthenen, weil der Gehalt an Hexa- und Heptamethylen darin um vielfaches geringer ist, als die bei der Pyrogenisation erhaltenden Mengen Benzol und Toluol; im Kerosin aber, welches, wie es scheint, bessere Ausbeuten dieser Produkte gibt als Erdöl selbst, fehlen Hexa- und Heptamethylen vollständig. Man kann jedoch vermuten, daß höhere Naphthene, mit einer großen Zahl Methylgruppen oder mit längeren Seitenketten, diese bei der Pyrogenisation abspalten und dabei in statu nascendi auch einen Teil ihres Wasserstoffes verlieren. Für die Möglichkeit einer solchen Dehydrogenisation der Naphthene bei der pyrogenetischen Zersetzung sprechen die Resultate höchst interessanter Versuche von Pictet und anderer[1]), die zeigen, daß bei der Trockendestillation von Steinkohle im Vakuo bei niedrigen Temperaturen nicht aromatische Kohlenwasserstoffe, wie bei hohen Temperaturen, sondern Naphthene erhalten werden. Auch hat Gutt[2]), durch Oxydation mit Permanganat zu Adipinsäure, im pyrogenetischen Naphthateer Tetrahydrobenzol nachgewiesen, dessen Bildung am wahrscheinlichsten durch die partielle Dehydrogenisation von Hexamethylen zu erklären ist.

Dies alles muß man natürlich in Erwägung ziehen, und es wäre sehr interessant, die Frage über die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Naphthenen einer gründlicheren experimentellen Untersuchung zu unterwerfen. Bevor dies jedoch getan ist, scheint es mir voreilig zu behaupten, daß die Bildung aromatischer Kohlenwasser-

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1911, 1431.

[2]) Amé Pictet und Bouvier: Berichte 1913, Nr. 14; F. Fischer und Glund: Berichte 1916, 1469. [3]) l. c.

stoffe bei der Erdölzersetzung kein synthetisch-pyrogenetischer, sondern ein rein dehydrogenetischer Vorgang ist[1]).

Wollen wir jetzt zur Besprechung der einzelnen bei der Erdölpyrogenisation wirksamen Faktoren übergehen.

Die Temperatur. Wir haben oben gesehen, daß von dem Punkt an, bei welchem das Erdöl sich zu zersetzen anfängt, die weitere Temperatursteigung dazu führt, daß die Spaltung großer Moleküle immer weniger symmetrisch wird, d. h. die Stelle der Spaltung des Moleküls von seiner Mitte aus gegen sein Ende rückt. In den Fällen also, wo die Erdölpyrogenisation den Zweck hat, nicht Benzol und seine Homologe, sondern Benzin zu erhalten, d. h. eine niedrigsiedende Mischung verschiedener Kohlenwasserstoffarten, muß man die Pyrogenisation bei möglichst niedrigen Temperaturen durchführen, ungefähr bei 500 bis 550°, und bei erhöhtem Druck (siehe weiter) noch niedriger. Im Gegenteil, aromatische Pyrogenisation, welche, wie soeben auseinandergesetzt, eine Zwischenabspaltung von Azetylen (bzw. Olefinen) oder Dehydrogenisation und Abspaltung der Seitengruppen voraussetzt, verlangt höhere Temperaturen: unter gewöhnlichem Druck als Optimum etwa 650°. Es ist interessant, daß Toluol und Xylol viel früher, d. h. bei niedrigeren Temperaturen, im Teer[2]) auftreten, als Benzol. Bei Temperaturerhöhung steigt zuerst der Gehalt all dieser drei Kohlenwasserstoffe im Teer, erreicht sein Maximum und fällt dann wieder. Dabei wird das Maximum für Toluol und Xylol um 50 bis 100° früher erreicht, als für Benzol. Es ist möglich, daß hier Benzol auf Rechnung von Toluol und Xylol gebildet wird, durch Abspaltung aus letzteren von Methylgruppen, denn den Versuchen Rittmanns und seiner Mitarbeiter[3]) zufolge, bilden Toluol und Xylol bei pyrogenetischer Zersetzung ziemlich große Mengen Benzol; dagegen gibt Benzol bei der Pyrogenisation sehr wenig (weniger als 1%) Toluol und Xylol. Bei noch höheren Temperaturen, als Benzol, erscheinen Naphthalin und Anthracen, welche ebenfalls bei der Pyrogenisation von Benzol, Toluol und Xylol gebildet werden (aber nicht umgekehrt).

Ähnlich wie auf die Ausbeute der aromatischen, wirkt die Temperatur auch auf die Bildung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe: ihr Gehalt im Teer wächst ungefähr bis 600 bis 700°, erreicht hier sein Maximum und fällt dann wieder[4]). Wie es scheint, fängt der Gehalt an Olefinen früher abzufallen, als der von aromatischen Kohlenwasserstoffen, und es ist auch möglich, daß, wie oben erwähnt, die ersteren sich in die letzteren umwandeln.

---

[1]) Um so mehr, da z. B. das pensylvanische Erdöl, das arm an Naphthenen ist, bei seiner Zersetzung, wie es scheint, ebensolche Ausbeuten an aromatischen Kohlenwasserstoffen gibt, wie das naphthenenreiche Erdöl von Balachany.

[2]) So nennt man gewöhnlich das bei der Erdölpyrogenisation erhaltene Kondensat, obgleich es gar nicht die Konsistenz von Teer, sondern eher von mehr oder weniger füssigem Öl besitzt (weshalb es in Amerika meistens als „recovered oil" bezeichnet wird).

[3]) Rittmann, Bacon und Egloff: Journ. of the ind. eng. chem. 1915, 1019.

[4]) Vgl. Egloff und Twomey: Metal. a. chem. Engin. 1916, 14, 247.

Im allgemeinen erweisen sich die aromatischen Kohlenwasserstoffe, besonders Benzol und die polyzyklischen, als die widerstandsfähigsten gegen hohe Temperaturen (ausgenommen Methan). Daher verringern sich zwar die absoluten Ausbeuten von Benzol und seiner Homologen bei Temperaturen über 650 bis 700°, die Reinheit der entsprechenden Fraktionen nimmt dagegen zu, d. h. die aromatischen werden von kleineren Mengen grenz- und ungesättigter Kohlenwasserstoffe begleitet[1]).

Schließlich sehen wir die Temperatur auch auf die Bildung von Koks einen bedeutenden Einfluß ausüben; seine Ausbeute nimmt, ebenso wie die vom Gas, mit der Temperatur der Pyrogenisation stark zu[2]).

Die Erhitzungsdauer. Dieselbe Rolle, wie die Temperaturerhöhung, spielt auch die verlängerte Erhitzungsdauer, indem langes Erhitzen bei niedrigeren Temperaturen zu denselben Resultaten führt, wie kurzes Erhitzen bei höheren. Natürlich gilt dies nur für bestimmte Temperaturgrenzen, und ebenso wie bei zu niedriger Temperatur die Zersetzung überhaupt nicht stattfindet, so geht sie bei zu hoher mit solcher Energie vor sich, daß schon in kürzester Zeit die vollkommene Zersetzung der Kohlenwasserstoffe zu Wasserstoff und Kohlenstoff eintreten kann[3]).

Man kann die Erhitzungsdauer, bei ununterbrochener Arbeit, natürlich auf zweierlei Weise ändern: entweder indem man die Geschwindigkeit des Ölzuflusses, oder die Größe des Gefäßes, worin die Pyrogenisation stattfindet, variiert.

Die Wahl der zweckmäßigsten Zuflußgeschwindigkeit und der Gefäßdimensionen hängt von rein praktischen Rücksichten ab. Wie weit die Verlängerung der Erhitzungsdauer die Temperaturerniedrigung kompensieren kann, zeigt z. B. folgender Versuch Rittmanns[4]): er hat ein Öl, durch ein und dasselbe Rohr und unter gleichem Druck, einmal mit der Geschwindigkeit von 25 bis 30 Gallonen pro Stunde, das andere mit der Geschwindigkeit von 18 Gallonen, d. h. etwa zweimal langsamer, durchgelassen. Um nun in beiden Fällen gleiche Ausbeuten von Toluol und Benzol zu erhalten, mußte man das erste Mal auf 750° erhitzen, das zweite nur auf 650 bis 675°. Ähnlicherweise haben

---

[1]) Egloff und Twomey: ibid. 16, 15.

[2]) Es wäre sehr verlockend die Wirkung der Temperatur auf den Pyrogenisationsprozeß thermodynamisch zu analysieren, indem man von der Bildungswärme einzelner Kohlenwasserstoffe ausgehen und das Wärmetheorem von Nernst benutzen würde. Einen Versuch in dieser Richtung haben Wittaker und Rittmann gemacht (Journ. of the ind. eng. chem. 1914, 383). Leider stößt man hierbei auf sehr große Schwierigkeiten, die sowohl mit der Vielfältigkeit der sich hier kreuzenden Prozesse zusammenhängen, als auch mit der Ungewißheit, welche von den theoretisch möglichen Reaktionen wirklich stattfinden, sowie endlich mit dem Umstand, daß die Temperatur nicht nur auf die Gleichgewichtskonstante, sondern auch auf die Geschwindigkeit, mit der sie erreicht wird, vom bedeutenden Einfluß ist.

[3]) Vgl. die Arbeit von Winkler (Journ. of Frankl. Inst. 1914, 96), welcher Erdöl u. dgl. durch Birkelands elektrischen Bogen streichen ließ und dabei nur Gas und große Mengen äußerst feiner Kohle erhielt.

[4]) Rittmann, Burton and Dean: Petr. Rev. 1916, No. 713ff.

Egloff und Twomey[1]) gefunden, indem sie ein Öl durch ein und dasselbe Rohr bei gleicher Temperatur (700°) mit verschiedener Geschwindigkeit durchließen, daß mit der Verlangsamung der Ölzufuhr, d. h. der Verlängerung der Erhitzungsdauer um das dreifache die Ausbeute an Teer von 65,5 auf 17,5% gefallen, sein spezifisches Gewicht aber von 0,873 auf 0,978 gestiegen war.

Der Druck. Der Einfluß des Druckes auf die pyrogenetische Erdölzersetzung äußert sich nach zweierlei Richtungen hin: erstens wird die für die Pyrogenisation erforderliche Temperaturgrenze bei der Druckzunahme nach unten verschoben; zweitens ändert der Druck zwar nicht die qualitative, jedoch die quantitative Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte. Wie bedeutend der erstgenannte Einfluß sein kann, zeigen z. B. Versuche Ipatiews und Dowgelewitschs (l. c.) mit normalem Hexans: in einem offenen Eisenrohr zersetzte sich Hexan erst von etwa 710° an; unter Druck aber ging die Zersetzung schon bei 510° so energisch vor sich, daß Explosionen stattfanden. Ebense erhielten Egloff und Twomey[2]) bei der Paraffinzersetzung unter Druck von 10 Atm. ziemlich große Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe, während beim gleichen Erhitzen unter gewöhnlichem Druck diese Kohlenwasserstoffe vollständig fehlten.

Was den Einfluß des Druckes auf die Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte betrifft, so äußert er sich auf die Weise, daß der Gehalt an aromatischen und besonders an gesättigten Kohlenwasserstoffen steigt, der an ungesättigten mit Doppelbindungen fällt. So fanden Brooks[3]) und seine Mitarbeiter, daß die Druckzunahme um 100 Pfd. bei der Pyrogenisation von Erdöl eine bedeutende Verringerung des Verlustes bei der Reinigung des erhaltenen Produktes und die Abnahme der Jodzahl mehr als um die Hälfte zur Folge hatte. Und andererseits, wenn der Druck unter den einer Atmosphäre fällt, so steigt die Ausbeute an ungesättigten Butadienkohlenwasserstoffen so bedeutend, daß Engler und Staudinger[4]) es für möglich halten, die Erdölzersetzung im Vakuo als eine der Quellen zu bezeichnen, aus der man technisch Butadien, Isopren usw. gewinnen könnte.

Die Ursachen, welche den Einfluß des Druckes auf den Gang der Pyrogenisation bedingen, sind noch nicht ganz aufgeklärt. Was Olefine und andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe betrifft, steht die Sache wahrscheinlich so, daß die Druckzunahme sowohl ihre Polymerisation und Kondensation erleichtert (wobei auch Naphthene gebildet werden können), als auch ihre Verbindung mit Wasserstoff, welcher in den Gasen der pyrogenetischen Zersetzung stets vorhanden ist[5]).

---

[1]) Metal. a. chem. Engin. 1916, 15, 295. [2]) Journ. of phys. Chem. 1916, 20, 515.
[3]) Journ. of the ind. eng. chem. 1915, 180. [4]) D.R.P. 265172.
[5]) Auf dieser gemeinsamen Wirkung des Druckes und des Wasserstoffes ist unter anderem das Verfahren von Bergius begründet, wonach das Öl im Autoklav mit Wasserstoff unter 100 Atm. Druck erhitzt wird; auf diese Weise wurden z. B. aus einem Gasöl 12% bis 60° und 15% zwischen 60 bis 120° siedender Fraktionen erhalten, welche an ungesättigten Kohlenwasserstoffen sehr arm waren.

Solcher Einfluß des Druckes ist begreiflich angesichts der Abnahme des Gesamtvolumens, sowohl in den Reaktionen der Polymerisation und Kondensation, wie auch bei der Wasserstoffanlagerung. Möglich ist es auch, daß die Druckzunahme den Gang der Zersetzung dadurch beeinflußt, daß sie die Siedetemperatur des Öls erhöht, d. h. es einige Zeit im flüssigen Zustande bei solchen Temperaturen erhält, bei welchen es unter gewöhnlichem Druck sofort verdampfen würde[1]). Nun aber bleibt die Frage offen, unter welchen Bedingungen der Einfluß des Druckes auf die Polymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe sich noch äußern kann. Einige Erfinder behaupten, daß diese Reaktionen nicht nur im Pyrogenisationsraum, sondern auch im Kondensator, beim Übergang der Zersetzungsdämpfe in flüssigen Zustand, vor sich gehen können. So behauptet Burton, daß das Zersetzungsbenzin in besserer Ausbeute erhalten wird und einen geringeren Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen zeigt, falls das Auslaßventil, das den Druck im Zersetzungsapparat unterhält und reguliert, sich hinter dem Kondensator und nicht zwischen dem Apparat und Kondensator befindet, falls also die Kondensation der Zersetzungsdämpfe unter Druck geschieht.

Ebenso will Hall[2]) dadurch eine bedeutende Zunahme der Benzinausbeute erzielt haben, daß er die Zersetzungsdämpfe vor ihrem Eintritt in den Kühler einem Druck von 70 bis 120 Pfd. unterzieht; er behauptet, daß dieser Druck von einer Temperaturabnahme von 30° begleitet wird, was auf den endothermen Charakter der dabei stattfindenden Reaktionen hindeute(?). Dagegen fanden Brooks und seine Mitarbeiter[3]) keinen Unterschied beim kondensieren der Zersetzungsprodukte mit und ohne Druck. Ja, sogar mehr: indem sie ein Zersetzungsbenzin von der Jodzahl = 55 im Verlauf von 30 Stunden bei 196° und unter 200 Atm. Druck mit Wasserstoff oder Stickstoff erhitzten, fanden sie eine kaum merkliche Veränderung der Jodzahl, d. h. unter diesen Bedingungen hat weder Polymerisation, noch Hydrogenisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe stattgefunden.

Was den günstigen Einfluß des Druckes auf die Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe betrifft, so ist es sehr schwer, ihn vom Standpunkte der Hypothese der einfachen Dehydrogenisation aus zu erklären. Wenn man dagegen die Zwischenbildung von Azetylen oder Butadienkohlenwasserstoffen annimmt, wird dieser Einfluß erklärlich, da z. B. die Reaktion $3\,C_2H_2 = C_6H_6$ von Volumabnahme begleitet wird, und daher, nach dem Gesetz Braun-Le Chateliers, bei der Druckzunahme progressieren muß.

Schließlich muß man bemerken, daß die Druckzunahme nur bis zu einem gewissen Punkt günstig zu wirken scheint; über diesen Punkt hinaus soll im Gegenteil die Ausbeute an Benzin wieder langsam abnehmen[1]).

---

[1]) Ostromissalenski: Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1915, 1952.
[2]) Journ. Inst. Petr. Technol. 1915, 113. [3]) Journ. of Frankl. Inst. 1915, Nr, 3.
[1]) Brooks, Bacon, Padgelt and Humphrey: Journ. of the ind. eng. chem. 1915, 180.

Das Ausgangsmaterial. Wie schon oben erwähnt, spielt die Natur des Ausgangsmaterials bei der Erdölpyrogenisation im allgemeinen eine kleinere Rolle, als die der eben besprochenen Faktoren. In dieser Richtung hat Rittmann[1]) sehr verschiedenartige Produkte untersucht, wie z. B. pensylvanisches Kerosin, Oklahomamasut, schwere kalifornische und mexikanische Erdöle und das leichte Erdöl von Baku; die Ausbeuten an Teer und Benzin, bzw. an aromatischen Kohlenwasserstoffen unterschieden sich sehr wenig; ein größerer Unterschied war nur an der Koksbildung bemerkbar: je mehr Harz- und Asphaltstoffe das Ausgangsmaterial enthielt und je reicher es an Kohlenstoff war, desto ergiebiger war die Ausscheidung von Koks. Auch die Zähigkeit und das spezifische Gewicht des Teers bei verschiedenen Ausgangsprodukten änderten sich in derselben Richtung, obgleich der Unterschied zwischen den Teeren in dieser Hinsicht viel geringer war, als zwischen den Ausgangsprodukten. Dasselbe haben wir früher in Kreys Versuchen der Erdöldestillation unter Druck gesehen: es bildete sich da das gleiche Kerosin, ganz unabhängig davon, ob 30 oder 80% von der Kesselfüllung abdestilliert worden waren, obgleich ja das der Zersetzung unterworfene Material während des Prozesses selbst sich sehr änderte.

Allerdings, wenn die Ausgangsmaterialien sich in ihrer Zusammensetzung zu stark unterscheiden, wird auch in ihren Pyrogenisationsprodukten ein ziemlich großer Unterschied sein. So z. B. erhielt Tichwinsky[2]) 11% Benzol und Toluol aus sog. Benzinresten und nur 4% aus Ölgoudron. Dabei zeigte sich noch ein anderer Unterschied: die Toluolfraktion aus der Pyrogenisation der Benzinreste enthielt etwa 50% anderer Kohlenwasserstoffe; dieselbe Goudronfraktion bestand aber beinahe zu 100% aus Toluol.

Was den Einfluß der Natur des Ausgangsmaterials auf die optimalen Bedingungen der Pyrogenisation betrifft, so muß die Temperatur um so höher sein, je leichter das Material, oder muß bei gleicher Temperatur für ein leichtes Ausgangsmaterial die Dauer des Prozesses länger sein (d. h. länger der Weg oder langsamer der Ölzufluß).

Katalysatore. Aus den klassischen Arbeiten von Ipatiew, Sabatier u. a. ist der bedeutende Einfluß der Katalysatore auf den Gang der pyrogenetischen Prozesse wohl bekannt. In dem uns interessierenden Gebiet besteht jedoch die wichtigste Frage nicht darin, ob mit Hilfe von Katalysatoren überhaupt ein Einfluß auf die Erdölpyrogenisation ausgeübt[3]), sondern wie weit dieser Einfluß praktische Verwertung finden kann; ob es genügend aktive, billige und besonders

---

[1]) Journ. of the ind. eng. chem. 1915, 945. [2]) Neft. Djelo 1915, Nr. 13.

[3]) Diese Frage wurde im positiven Sinne bereits von den ersten Erforschern der Erdölpyrogenisation, Letni (Berichte 1878) und Liebermann (Berichte 1878 723) beantwortet, indem sie fanden, daß wenn man das Erhitzungsrohr mit Bimsstein, Kohle usw. füllt, die Ausbeute der aromatischen Kohlenwasserstoffe steigt. Aber diese Autoren irrten sich, wenn sie den günstigen Einfluß der genannten Körper nur der Zunahme der Erhitzungsfläche zuschrieben.

solche Katalysatore gibt, die in der Arbeit nicht leicht verderben. Nach dem, was bis jetzt in der Literatur darüber bekannt geworden ist, muß diese Frage eher negativ beantwortet werden; für die Erdölpyrogenisation sind eine große Anzahl Katalysatore vorgeschlagen worden, aber, wie es scheint, werden sie in den Verfahren, die in der Technik wirklich Anwendung gefunden haben, nicht gebraucht. Die Hauptursache hierfür ist die leichte Vergiftung der Katalysatoren, da sich an ihrer Oberfläche sehr bald Kohle ansetzt. Falls die Pyrogenisation in der flüssigen Phase geschieht, kommen noch Konstruktionsschwierigkeiten hinzu, weil das Öl mit dem Katalysator durchgemischt werden muß; bei der Pyrogenisation in der Dampfphase stößt man auf Schwierigkeiten bei der Verteilung und beim Erhitzen der Katalysatoren im Pyrogenisationsraum. Deshalb halte ich es für unnötig, die zahlreichen Verfahren und Patente zu besprechen, die der Pyrogenisation von Erdöl in Gegenwart von Katalysatoren gewidmet sind, und werde nur einige besonders interessante Arbeiten auf diesem Gebiete kurz erwähnen.

Am häufigsten werden als Katalysatore, in dieser oder jener Form, Nickel (und seine Oxyde) und Eisen empfohlen, weil diese am billigsten sind. Der katalytische Einfluß von Nickel kann sich in zweierlei ganz entgegengesetzten Richtungen äußern: bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und in Gegenwart von Wasserstoffüberschuß erleichtert es den Hydrogenisationsprozeß; bei höheren Temperaturen, umgekehrt, den Dehydrogenisationsprozeß. Es ist interessant, daß die Abspaltung des Wasserstoffes von den Mineralölen unter dem Einfluß des Nickels schon bei verhältnismäßig sehr niedrigen Temperaturen beginnt: etwa 200°[1]). Wenn man aber das Öl mit Nickel versetzt hat und gleichzeitig unter Erhitzen Wasserstoff durchleitet, so trägt Nickel zur Hydrogenisation der sich bei der Zersetzung bildenden ungesättigten Moleküle bei, und im Resultat erhält man eine größere Ausbeute von Benzin, welches hauptsächlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht[2]). Bei hohen Temperaturen, etwa 600 bis 700°, kann die Spaltung der Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluß des Nickels (oder seiner Oxyde) so weit gehen, daß als Endprodukte nur Koks (bis 40 % vom genommenen Öl) und ein sehr wasserstoffreiches Gas entstehen, welches neben 72 bis 75 % H, hauptsächlich gesättigte Kohlenwasserstoffe enthält[3]).

Wie es scheint, kann der katalytische Einfluß des Nickels gemäßigt und besser reguliert werden, wenn man es nicht in feinverteiltem Zu-

---

[1]) Ubbelohde und Woronin: Petroleum 7, 1233.

[2]) Siehe z. B. Planes: amer. Pat. 5245 u. 21273, 1913.

[3]) Ostromislensky und Bujenadse: Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1910, 195. Dieselben Resultate erhielt Zannetti (Journ. of the ind. eng. chem. 1916, 674) bei der Zersetzung der Butanfraktion des Naturgases in Gegenwart von Nickel. Eine Wasserstoffabspaltung befördernde Wirkung von Eisen, Nickel und Cobalt hat auch Davidson (Journ. of the ind. eng. chem. 1918, 901) beim Erhitzen von Äthan und Propan beobachtet; dabei schied sich der Kohlenstoff in Form eines weichen, am Metall nicht haftenden Rußes ab, während er in Rohren aus anderen Materialien einen harten Koks bildete. Dies scheint mir darauf hinzudeuten, daß die Kohlenstoffbildung in Gegenwart von genannten

stande, sondern als massives Metall gebraucht, z. B. als Draht oder Stäbe usw.; in dieser Form soll es die Spaltung der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe erleichtern, ohne daß dabei eine Ausscheidung der den Katalysator „vergiftenden" Kohle stattfände[1]).

Das Eisen wirkt, wie es scheint, als Katalysator ebenso wie Nickel, aber bei höheren Temperaturen. Ostromislensky und Bujenadse (l. c.) behaupten, daß es ihnen gelungen sei die Ausbeute an aromatischen Kohlenwasserstoffen von 7,75% auf 10,0% zu steigern, indem sie bei der Pyrogenisation des Balachanyschen Erdöls ein Eisendrahtnetz als Katalysator benutzten.

Sabatier und Mailhe[2]) schlagen Platinnetze vor, die durch elektrischen Strom bis zur Rotglut erhitzt werden; die dabei sich bildenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe werden der Hydrogenisation unterworfen, indem ihre Dämpfe, mit Wasserstoff gemischt, bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (200 bis 350°) über Nickel oder ähnliche Katalysatore geleitet werden.

Von anderen Katalysatoren, die zur Erleichterung der Erdölpyrogenisation vorgeschlagen worden sind, wollen wir nur noch zwei nennen: Zinkoxyd, von Zelinsky (l. c.) zwecks Vergrößerung der Ausbeute von aromatischen Kohlenwasserstoffen proponiert[3]), und kolloidales Graphit, welches nach Snelling[4]) schon in sehr geringen Mengen merklich den Druck verringern soll, der zur Zersetzung der Naphthaprodukte zu Benzin in flüssiger Phase erforderlich ist.

Zu den katalytischen Pyrogenisationsprozessen muß man noch diejenigen rechnen, in welchen eine Mischung von Öl und Wasser in Gegenwart von Katalysatoren (Eisen, Nickel, Aluminium usw.) der Zersetzung unterworfen wird[5]). Die Rolle des Wassers soll darin bestehen, daß es mit Kohlenstoff, im Moment seiner Ausscheidung, unter Bildung von Wasserstoff und Kohlenoxyd in Reaktion tritt; dank diesem Umstande soll einerseits die Ablagerung von Kohle beseitigt werden, andererseits die Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Zersetzungsbenzin abnehmen, da diese sich mit dem Wasserstoff verbinden. Nach Brooks (l. c.) und Hall (l. c.) erreicht man aber diese beiden Effekte nur in sehr geringem Maße, das Eisen der Retorten dagegen wird bei hoher Temperatur leicht durch die Wasserdämpfe zerfressen.

Es bleibt mir noch einiges über die Rolle des Materials, aus dem die zur Pyrogenisation dienenden Retorten gefertigt werden, zu sagen. Gewöhnlich stellt man sie aus Schamotte oder Gußeisen (bzw. Stahl)

Metallen primär, d. h. durch direkte Spaltung der Kohlenwasserstoffmoleküle, vor sich geht, während sie sonst nur durch allmähliche Kondensation im Sinne Berthelots zustande kommt. Im ersteren Falle wurde denn tatsächlich viel Kohle und Wasserstoff, und nur wenig Teer gebildet, ohne die genannten Metalle dagegen entstand viel Teer.

[1]) Engl. Pat. von Lamplough: 1912, 19702. [2]) Amerik. Pat. 1124333.

[3]) Dagegen fand Bjerregaard (Journ. of the ind. eng. chem. 1915, 180) bei der Zersetzung von Kerosin in flüssiger Phase unter Druck, daß die Ausbeute an Benzin in Gegenwart von Zinkoxyd stark abnimmt.

[4]) Chemiker-Zeit. 1915, 395.

[5]) z. B. Engl. Pat. der New Oil Refinig Proceß Ltd, 1911, No. 28460.

her. Zelinsky (l. c.) macht darauf aufmerksam, daß in Kupfer- oder Porzellanröhren viel bessere Resultate als in Eisenröhren erzielt werden. Sehr interessant ist eine hierhergehörende alte Beobachtung von Schützenberger und Jonine[1]), daß wenn man durch ein bis zur Rotglut erhitztes Eisenrohr Naphthene durchläßt, sich so viel Ruß abscheidet, daß das ganze Rohr damit bald vollgestopft wird; dabei enthält dieser Ruß sogar in seiner Mitte viel Eisen; in Kupferröhren dagegen findet eine solche Rußabscheidung nicht statt. Dasselbe hat auch Zelinsky bei seinen Versuchen der Erdölpyrogenisation beobachtet; die Kohle, die bei 650° im Eisenrohr in ergiebiger Menge abgeschieden wurde, enthielt etwa 30% Eisen; mit schwacher Salzsäure entwickelte diese Kohle in der Kälte langsam, beim Erhitzen schnell ein Gas, das aus 85% Wasserstoff, 12% Methan und 2,2% ungesättigter Kohlenwasserstoffe bestand.

Indem ich nun zur kurzen Beschreibung einzelner Verfahren der Erdölpyrogenisation übergehe, werde ich nur die typischsten von ihnen besprechen und, dem gesamten Plane des Buches folgend, nur auf die wichtigsten Eigentümlichkeiten eines jeden von ihnen hinweisen.

Die bis jetzt vorgeschlagenen Verfahren kann man in zwei Gruppen einteilen, je nachdem die Zersetzung in flüssiger oder Dampfphase stattfindet. Aus der ersten Gruppe fand, wie es scheint, nur das Verfahren Burtons[2]) Eingang in die Technik, indem es bei der amerikanischen Standart Oil Co. in großem Maßstabe eingeführt worden ist. Die Zersetzung findet in Kesseln unter Druck von 5 Atm. statt, wobei das den Druck regulierende Ventil sich hinter dem Kühler befindet. Über die Bedeutung der Stelle des Ventils haben wir schon früher gesprochen; Hall teilt mit (l. c.), die Expertise des Patentdepartements der Vereinigten Staaten habe bestätigt, daß bei der Einschaltung des Ventils hinter dem Kühler man ein Benzin erhalte, das die Jodzahl 97 habe und der Schwefelsäure nur 20,2% abgebe, während bei der Einschaltung des Ventils vor dem Kühler, unter sonst gleichen Bedingungen, das Benzin eine Jodzahl 200 besessen und der Schwefelsäure 43% abgegeben habe. Außer der Lage des Ventils, zeichnet sich das Verfahren Burtons noch dadurch aus, daß zwischen dem Kessel und Kühler ein Dephlegmator sich befindet, welcher die schwereren, leichtkondensierbaren Destillate in den Kessel zurückführt.

In flüssiger Phase, aber bei viel höherem Druck, 55 bis 60 Atm., führt auch Snelling (l. c.) die Pyrogenisation aus. Er weist auf die Notwendigkeit hin, den Autoklav mit der zu zersetzenden Flüssigkeit bis zu einem bestimmten Niveau zu füllen; und zwar soll das Volumen des Öles nicht weniger als $^1/_{10}$ und nicht mehr als $^1/_2$ des ganzen Fassungsraumes betragen; nimmt die Flüssigkeit mehr als $^1/_2$ Volumen ein, so geht die Zersetzung sehr schwach vor sich, ist der Autoklav weniger als zu $^1/_{10}$ gefüllt, so erhält man ein schlechtes Produkt. Der Einfluß des Füllungsgrades ist hier, wie es scheint, kein direkter, sondern ein indirekter: bei zu großer Füllung, also bei kleinem Dampfraum,

[1]) Cpt. rend. 41, 823. [2]) Beschrieben z. B. von Faber: Petroleum 19, 643.

wird der oben genannte Druck schon bei solchen, verhältnismäßig niedrigen, Temperaturen erreicht, welche noch keine Pyrogenisation ergeben; bei Füllung unter $^1/_{10}$ wird die Erhitzung zu stark und führt eine zu energische Spaltung mit sich, noch ehe der Druck von 50 Atm. erreicht worden ist.

Einen noch höheren Druck — von 100 Atm., unter Mitwirkung von Wasserstoff, benutzt Bergius (l. c.). Wie bei Snelling, wird auch hier das entstehende Benzin nicht nach Maßgabe seiner Bildung durch das Regulierventil herausgelassen, sondern bleibt im Autoklaven und wird erst nach Schluß des Pyrogenisationsprozesses abdestilliert (Unterschied von Burton). Brooks (l. c.) findet diese Arbeitsweise nicht rationell; so erhielt er bei seinen Versuchen der Masutzersetzung unter Druck von 12 bis 13 Atm., 30% Benzin, als die Benzindämpfe ununterbrochen während ihrer ganzen Bildungsdauer abgeführt wurden; ließ er sie dagegen bis zu Ende des Prozesses im Autoklaven, so betrug die Ausbeute nur 5%.

Einen wesentlichen Unterschied von den Verfahren Burtons, Snellings und Bergius bietet dasjenige von Testelin und Renard[1]), sowohl in der Konstruktion, wie in der Art und Weise der Arbeit: die Erhitzung wird nämlich nicht in einem Kessel oder Autoklaven, sondern in einem Schlangenrohr, und nicht periodisch, sondern ununterbrochen durchgeführt.

Zu der Gruppe der pyrogenetischen Verfahren in flüssiger Phase gehört auch dasjenige von Blümner[2]), dessen wesentlichste Eigentümlichkeit darin besteht, daß man das zu zersetzende Öl nicht auf übliche Weise erhitzt, sondern so, daß man es durch ein Bad aus geschmolzenem Metall durchdrückt; da die Temperatur dieses Bades sich gut regulieren läßt und keine Überhitzung des Öles stattfindet, soll seine Spaltung ohne Koksausscheidung vor sich gehen.

Mit der Spaltung in flüssiger Phase haben wir es schließlich auch in den Verfahren Mac-Affees u. a. zu tun, welche Aluminiumchlorid als Katalysator benutzen; da aber hier die Spaltung bei verhältnismäßig niederen Temperaturen vor sich geht und außerdem Aluminiumchlorid nicht als physikalischer, sondern als chemischer Katalysator wirkt, so ist dieses Verfahren in einem früheren Kapitel bereits besprochen worden.

Wenn wir zu denjenigen pyrogenetischen Verfahren übergehen, bei welchen das Öl nicht in flüssiger, sondern in Dampfphase zersetzt wird, begegnen wir vor allem der gewöhnlichen Gasretorte: das Öl wird an einem Ende der Retorte in kontinuierlichem Strahl zugeführt, verwandelt sich hier sofort in Dampf und wird nun in Dampfform der Pyrogenisation unterworfen. Die Retorten können liegende oder stehende, einfache oder zusammengesetzte sein (d. h. zwei- oder dreigängig), aus Gußeisen oder Schamotte. Die Besprechung der Vorzüge dieser oder jener, wie auch der Fragen über die rationellste Art und Weise ihrer Aufstellung, Beheizung usw. geht über den Plan dieses Buches hinaus.

---

[1]) D.R.P. 226958. [2]) D.R.P. 338846 und 340991.

Von den neueren Verfahren der Erdölpyrogenisation in Dampfform haben diejenigen Rittmanns (l. c.) und Halls (l. c.) besondere Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Das Interesse des ersten besteht in gut durchdachter und durchgearbeiteter Konstruktion der Apparatur. Die Zerssetzung geschieht in Vertikalröhren, die unten in besondere Fallen für die sich beim Prozeß ausscheidende Kohle übergehen; diese wird ununterbrochen von den Röhrenwänden mittels eigens hergerichteter Bürsten abgekratzt. Der Prozeß wird unter Druck bis 20 Atm. und für Benzin bei 500 bis 550°, für aromatische Kohlenwasserstoffe bei 625 bis 675° geführt.

Ein ganz neues Prinzip finden wir in dem Verfahren Halls. Hier werden die Öldämpfe unter Druck von 4 bis 5 Atm. durch ein enges (1 Zoll) und sehr langes (300 Fuß) Schlangenrohr mit großer Geschwindigkeit bis 6000 Fuß pro Minute durchgetrieben. Die das Rohr verlassenden Dämpfe treten in den „Konvertor" ein, einen stehenden Zylinder mit einem 12 mal größeren Durchmesser, als das Schlangenrohr, und mit Eisenstücken gefüllt. Infolge des großen Unterschiedes der Durchmesser verringert sich die Geschwindigkeit des Dampfes beim Übergang aus dem Rohr in den Konvertor. Dementsprechend geht die lebendige Kraft der Dampfströmung in die ungeordnete Molekularbewegung, d. h. in Wärme über; mit anderen Worten, findet im Konvertor ohne jegliche Erhitzung von außen eine Temperaturerhöhung statt, und zwar gleichmäßig in der ganzen Masse des Öldampfes. Diese Selbsterhitzung, die, wie Hall behauptet, etwa 30° ausmacht, ist es eben, welche den Pyrogenisationsprozeß zu Ende führt. Die große Geschwindigkeit der Dampfbewegung im Schlangenrohr erweist sich noch in einer anderen Hinsicht als nützlich: die sich bildende Kohle hat keine Zeit, sich an den Wänden des Rohres abzulagern, sondern wird beinahe gänzlich von dem Dampfstrom mitgerissen und erst bei der Abnahme der Bewegungsgeschwindigkeit im Konvertor abgelagert, und zwar an den Eisenstücken, mit welchen der Konvertor eben zu diesem Zweck gefüllt ist. Halls Verfahren scheint nicht frei von ernsten konstruktiven Fehlern zu sein, besonders wo es sich um Gewinnung von aromatischen Kohlenwasserstoffen handelt, da für letztere höhere Temperaturen erforderlich sind, als für Gewinnung für Benzin. Man muß aber anerkennen, daß seine Grundlage originell und scharfsinnig ist.

Schließlich müssen diejenigen Verfahren der Erdölpyrogenisation erwähnt werden, die nicht in Kesseln, Retorten oder Röhren, sondern in sog. Generatoren stattfinden; das sind Öfen, deren innerer Raum mit feuerfesten Ziegeln ausgefüllt ist. Die Generatoren arbeiten in zwei Perioden; in der ersten wird der Generator geheizt, wobei die Hitze in der Ziegelfüllung sich ansammelt; in der zweiten Periode wird das zu Zersetzende Öl auf die heißen Ziegeln gespritzt. Für die Gewinnung von aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde eine Generatorkonstruktion zum erstenmal von Kroussel ausgearbeitet und funktioniert mit Erfolg auf der Fabrik vorm. Gesell. Gebr. Nobel in Baku.

Es erübrigt noch, ein paar Worte über die Produkte, die als Resultat der pyrogenetischen Erdölzersetzung gewonnen werden, zu sagen. Wie

wir schon wissen, ändern sich bedeutend sowohl die Zusammensetzung, als auch die Ausbeuten dieser Produkte je nach den Arbeitsbedingungen; deshalb kann man hier keine bestimmten Ziffern angeben, die eine allgemeine Bedeutung hätten. So weit man nach den Mitteilungen in der Literatur urteilen kann, werden unter besten Arbeitsbedingungen ungefähr folgende Resultate erhalten.

Benzin. Die Bildung von Gas und Koks ist unbedeutend: des ersteren nicht über 5%, des zweiten nicht über 3%, d. h. es bildet sich über 90% Kondensat. Die Ausbeute an Benzin, d. h. an der unterhalb 150° siedenden Fraktion, erreicht 15 bis 20%. Das Gas besteht ungefähr zur Hälfte aus Äthylen und anderen Olefinen, und enthält weniger als 10% Wasserstoff, — das übrige ist Methan, Äthan und Propan. Was das pyrogenetische Benzin charakterisiert und es von den gewöhnlichen Benzinsorten scharf unterscheidet, ist sein hoher Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Sehr interessant ist es, daß diese Kohlenwasserstoffe besonders stark in den niedrigsiedenden Fraktionen vorherrschen; so fanden Ellis und Wells[1]) für die bis 70° siedende Fraktion des Zersetzungsbenzins die Jodzahl = 310, für die Fraktion 150 bis 160° nur etwa 50; natürlich muß die Jodzahl, beim Übergang von den niederen zu den höheren Fraktionen, d. h. von niedrigmolekulären Kohlenwasserstoffen zu höhermolekulären, sogar bei ein und demselben Gewichtsgehalt der Olefine, kleiner werden, aber lange nicht in so hohem Grade, wie wir es hier sehen; und der große Unterschied der Jodzahlen weist darauf hin, daß in den niederen Fraktionen der Gewichtgehalt der Olefine viel größer ist, als in den höheren, oder aber, daß die ersteren, außer den Olefinen, auch noch Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen enthalten[2]).

Dieser Unterschied in der Zusammensetzung des Zersetzungsbenzins und des gewöhnlichen äußert sich auch in vielen Eigenschaften beider. Vor allem zeichnet sich das Zersetzungsbenzin durch einen scharfen, unangenehmen Geruch aus; zwar wird dieser Geruch, wie Brooks behauptet (l. c.), nicht durch ungesättigte Kohlenwasserstoffe hervorgerufen, sondern durch irgend welche andere Körper, wahrscheinlich Schwefelverbindungen, denn der Geruch soll nach Behandlung mit metallischem Natrium oder Natriumplumbat verschwinden; man muß jedoch anerkennen, daß wenn auch die Schwefelverbindungen den Geruch des Zersetzungsbenzins verschlimmern, schon die reinen Olefine an und für sich einen viel schärferen Geruch, als die gesättigten Kohlenwasserstoffe und Naphthene besitzen. Ein noch schlimmerer Mangel des Zersetzungsbenzins hängt mit seinem hohen Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen zusammen: nämlich seine Neigung zur Autopolymerisation; es entstehen daher bei der Aufbewahrung solchen Benzins harzartige Stoffe, die teilweise in Lösung bleiben und das Benzin gelb färben, teilweise als klebriger Niederschlag ausgeschieden werden[3]).

[1]) Journ. of the ind. eng. chem. 1915, 1029.

[2]) Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung scheinen in den flüssigen Produkten der Erdölzersetzung zu fehlen.

[3]) Neuerdings ist von Rostin ein interessantes, wenn auch ziemlich um-

Schließlich soll das Zersetzungsbenzin im Motor viel mehr Ruß als das gewöhnliche geben. Wie aber Hall (l. c.) richtig bemerkt, kann man diesen Mangel leicht beseitigen, indem man den Zutritt von Benzin und Luft im Karburator dementsprechend ändert; das explosive Gemisch für die Dämpfe des Zersetzungsbenzins muß ärmer sein, als für das gewöhnliche, d. h. es muß eine größere Portion Sauerstoff enthalten; dann bildet sich nicht mehr Ruß wie gewöhnlich. Andererseits macht Hall auf einen Vorzug des Zersetzungsbenzins beim Arbeiten von Automobil- u. dgl. Motoren aufmerksam: seine Explosion im Zylinder geschieht langsamer und allmählicher, als mit gewöhnlichem Benzin; deshalb arbeitet der Motor ruhiger, ohne Stöße und der Wirkungskoeffizient erweist sich bedeutend größer.

Aromatische Kohlenwasserstoffe. Da die Pyrogenisation der letzteren viel höhere Temperaturen verlangt, so erhält man viel weniger flüssiger Kondensate (Teer), dagegen viel mehr Gas und Koks als bei der Herstellung von Benzin. Durchschnittlich gewinnt man 40 bis 50 % Teer, 30 bis 50 % Gas und 5 bis 6 % Koks. Das Gas unterscheidet sich in seiner quantitativen Zusammensetzung sehr bedeutend von dem Gas, das bei der Herstellung von Benzin erhalten wird; es enthält viel weniger ungesättigter Kohlenwasserstoffe (etwa 20 %) und dementsprechend mehr Wasserstoff (20 bis 25 %); beim Arbeiten unter Druck nimmt der Gehalt an Olefinen und Wasserstoff ab. Sehr interessant ist die Gegenwart von Kohlenwasserstoffen der Butadienreihe in diesen Gasen, wie auch in den am leichtesten siedenden Teerdestillaten. So hat Gutt (l. c.) ein paar Zehnergramm Divinyl in Form von Bromiden, sowie auch Isopren (bis 3 % vom Teer) ausgeschieden.

Die Ausbeuten an aromatischen Kohlenwasserstoffen werden von verschiedenen Autoren sehr verschieden angegeben. Rittmann führt für sein Verfahren folgende Zahlen an: 6 bis 8 % Benzol und Toluol; 4 bis 6 % Xylol[1]); Tichwinsky rechnet beim Gebrauch von Retorten durchschnittlich 5 bis 6 % Benzol, 6 bis 7 % Toluol und 2 bis 3 % Xylol. Auf Grund der Versuche, die auf den Bakuer Benzol-Toluolfabriken durchgeführt wurden, muß man, wie mir scheint, diese Zahlen eher als maximale und nicht als durchschnittliche betrachten. Der Gehalt an festen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Naphthalin, Anthrazen usw. im Teer, das bei der Fabrikation von Benzol und Toluol erhalten wird, ist noch nicht festgestellt; im Teer aus der Erdölgasfabrikation fanden verschiedene Beobachter bis 10 % Naphthalin und

---

ständliches Verfahren zur Sättigung des Zersetzungsbenzins mit Wasserstoff vorgeschlagen. Die Benzindämpfe werden zusammen mit Schwefelwasserstoff über erhitztem Kupfer geleitet; dieses verbindet sich mit dem Schwefel, während sich der freiwerdende Wasserstoff an Olefine anlagert. Aus dem Schwefelkupfer soll freies Kupfer nach bekannten Methoden über die Zwischenstufe von Kupferoxyd regeneriert und das dabei entstehende Schwefeldioxyd zu Schwefelwasserstoff reduziert werden.

[1]) Dagegen behauptet Bender, der Chefchemiker der Fabrik Ätna Chem. Co., wo das Verfahren Rittmanns im Verlauf von 6 Monaten erprobt wurde (Journ. of the soc. chem. ind. 1917, 582), daß das nach diesem Verfahren erhaltene Teer durchschnittlich nur 3 % Benzol und 2¼ % Toluol enthält.

1,5 % Anthrazen; da aber die Erdölpyrogenisation bei der Fabrikation von Gas bei bedeutend höheren Temperaturen geführt wird, als bei derjenigen von aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol und Xylol), und da ferner die Bildung von Naphthalin und Anthrazen beim Fallen der Zersetzungstemperatur auch bedeutend abnimmt, so muß das Teer der Benzol-Toluolfabrikation ärmer an Naphthalin und Anthrazen sein, als das Gasteer.

Was die Qualität der bei der Erdölpyrogenisation erhaltenen Benzol, Toluol und Xylol betrifft, so unterscheiden sie sich vorteilhaft von den entsprechenden Steinkohlenprodukten durch Abwesenheit von Thiophen, Thiotolen u. dgl. (soweit natürlich das Ausgangsprodukt keine irgendwelche bedeutende Quantitäten Schwefel enthält). Dagegen aber ist ihre Ausscheidung in reiner Form viel mehr erschwert, als bei ihrer Herstellung aus dem Steinkohlenteer, dank der Gegenwart von mehr oder weniger großen Mengen nahesiedender Kohlenwasserstoffe anderer Klassen. Wie schon oben gesagt, ist der Gehalt dieser letzteren Kohlenwasserstoffe im Zersetzungsteer um so geringer, je höher die Temperatur des Pyrogenisationsprozesses und auch je „schwerer" das Ausgangsmaterial. Da aber zu große Temperatursteigerung und Benutzung von zu schwerem Ausgangsmaterial eine schlechte Ausbeute von Benzol, und besonders von Toluol und Xylol, nach sich ziehen, so ist man praktisch gezwungen, bei Temperaturen nicht über 700° zu arbeiten; unter diesen Bedingungen ist die Proportion der die aromatischen Kohlenwasserstoffe begleitenden Olefine, sowie gesättigter Kohlenwasserstoffe (und Naphthene?) ziemlich bedeutend. Als Folge davon wird bei der Reinigung von rohem Benzol usw. viel Schwefelsäure verbraucht und viel Produkt verloren; auch wird eine gründliche Rektifikation notwendig. Was den letzten Punkt betrifft, muß man übrigens bemerken, daß der Gehalt im Benzol usw. von kleinen Mengen gesättigter Kohlenwasserstoffe für die meisten Anwendungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe unschädlich ist; im schlimmsten Fall sind sie nur ein unnützer Ballast. Interessant im Zusammenhang damit sind die Ergebnisse Rittmanns über die spezifischen Gewichte derjenigen Benzine (d. h. gesättigter Kohlenwasserstoffe), die das Benzol und seine Homologen im Naphthateer begleiten:

	Spez. Gewicht des begleitenden Benzins
Benzolfraktion	0,720
Toluolfraktion	0,730
Xylolfraktion	0,760

Von diesen Zahlen sowie von bekannten spezifischen Gewichten der reinen aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgehend, bestimmt Rittmann den Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen in den entsprechenden Fraktionen nach den spezifischen Gewichten der letzteren, indem er der Rechnung die einfache arithmetische Mischungsformel zugrunde legt.

Dieselbe Aufgabe löst Karpinsky, indem er anstatt der spezifischen Gewichte Lichtbrechungskoeffiziente benutzt.

7. Raffinierende Destillation.

Unter diesem Namen will ich einige Prozesse besprechen, bei denen gleichzeitig mit der Destillation auch eine chemische Reinigung oder Veredelung der Destillate stattfindet. Das bei weitem wichtigste Verfahren dieser Art ist dasjenige von Frasch zur Entschwefelung von schwefelhaltigen Rohölen, in erster Linie derjenigen von Ohio und Kanada[1]). Die Aufgabe der rationellen Verarbeitung dieser Rohöle hat sehr viel Mühe und Geld gekostet, da ihre Destillate einen äußerst unangenehmen Geruch besitzen und zahlreiche Versuche zur Entschwefelung der Destillate und Beseitigung ihres Gestankes entweder ganz fehlschlugen oder sich als zu kostspielig erwiesen. Erst als es Frasch gelang, die Destillation mit chemischer Reinigung auf sehr einfache Weise zu kombinieren, hat die Aufgabe eine praktische Lösung gefunden. Die Entschwefelung nach Frasch geschieht durch Behandlung der Öle mit verschiedenen Metalloxyden, hauptsächlich, wie Lunge[2]) angibt, mit einem Gemisch von 75% CuO, 15% Fe_2O_3 und 10% PbO. Diese Behandlung kann auf zweierlei Weise durchgeführt werden; entweder so, daß das Metalloxydgemisch zum siedenden Rohöl in den Destillierkesseln zugesetzt wird („Mischprozeß"), oder aber so, daß nicht das flüssige Rohöl selbst, sondern die Dämpfe der Destillate in eigens konstruierten Apparaten der Einwirkung der Metalloxyde ausgesetzt werden („Dampfprozeß"). In beiden Fällen werden die Oxyde zu Metallsulfiden umgewandelt, die dann durch Rösten wieder zu Oxyden regeneriert werden können. Welchem Schicksale dabei die organischen Reste der ursprünglichen Schwefelverbindungen unterliegen, darüber ist leider nichts verlautet worden; Oxydationsprozesse werden hier jedenfalls mit im Spiele sein. Der Schwefelgehalt der Destillate fällt nach Behandlung nach Frasch von 0,75% auf 0,08%.

Interessant — falls sich die Angaben des Erfinders bestätigen sollten — ist auch das Entschwefelungsverfahren von Blackmore[3]), der die heißen Destillatdämpfe der Einwirkung von Calciumkarbid aussetzt; es soll sich dabei Calciumsulfid bilden und der Kohlenstoff des Karbids mit dem organischen Reste der Schwefelverbindung zusammentreten; so soll z. B. aus dem Methylsulfid ein Gemisch von Äthylen und Azetylen entstehen:

$$(CH_3)_2S + CaC_2 = CaS + C_2H_4 + C_2H_2.$$

Auch für andere, nicht schwefelreiche Rohöle sind verschiedene Vorschläge gemacht worden, die eine Vereinigung der Destillation mit der Raffination der Destillate in einem Prozeß erstreben. Hierher gehören die Versuche Aisinmanns[4]) über die Reduktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Behandlung der Destillatdämpfe nach Sabatier. Die Dämpfe eines Bustenari-Kerosindestillates vom spez. Gewicht 0,826 wurden mit Wasserstoff vermischt, über reduziertem

[1]) Das Fraschsche Verfahren erwies sich dagegen als ungeeignet für manche andere Öle, wie z. B. mexikanische (Waterman u. Sissingh: Brennstoffchemie 1923, 30). [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 69.
[3]) Chemiker-Zeit. Rep. 1907, 473. [4]) Petr.-Kongreß zu Bukarest, S. 549.

Kupfer bei etwa 220° geleitet; das spezifische Gewicht des Destillates veränderte sich dadurch zwar sehr wenig (von 0,826 auf 0,822), die Zusammensetzung zeigte aber einen anderen Charakter: der Siedebeginn war von 110 auf 150° gestiegen, und während das spezifische Gewicht des bis 250° siedenden Anteils des Kerosindestillates (87,7%) 0,8192 betrug, hatte die entsprechende Fraktion des behandelten Öles (69%) ein spez. Gew. 0,8026; der über 250° siedende Rückstand des Destillates vor der Behandlung (12,3%) hatte spez. Gew. 0,8869, nach der Behandlung (31%) 0,8435. Auch Sabatier selbst in Gemeinschaft mit Haller und Senderens schlägt vor[1]), sein Reduktionsverfahren zur Desodorierung von Erdöldestillaten, speziell von Benzin und Leuchtölen, zu benutzen. Die Destillatdämpfe werden, mit Wasserstoff gemischt, über fein verteiltem Nickel (oder Kobalt u. dgl.), bei Temperaturen zwischen 150 und 350°, geleitet. Um die Kontaktsubstanz gegen die „Vergiftung" durch manche (z. B. schwefelhaltige) Verunreinigungen der Destillatdämpfe zu schützen, werden diese zuerst über erhitztem Kupfer streichen gelassen, wobei die schädlichen Bestandteile zerstört werden.

Zu erwähnen ist auch das Verfahren von Melamid[2]), laut welchem das zu destillierende Öl mit kleinen Mengen Phosphorsäuren versetzt wird; man soll dadurch sehr helle, keiner Nachreinigung bedürftige Destillate erhalten. Worin die Wirkungsweise der Phosphorsäuren besteht, wird nicht gesagt; es wäre denkbar, daß sie eine Polymerisation von Harzstoffen herbeiführen und somit ihre Flüchtigkeit herunter-setzen.

Bemerkenswert sind schließlich einige Vorschläge, die Destillatdämpfe mittels des physikalisch-chemischen Prozesses der Adsorption zu reinigen. Der Prozeß der Adsorption wird weiter im Kapitel der Raffination der flüssigen Destillate eingehend besprochen werden. Eine Vereinigung der Adsorption mit Destillation wird nach dem Verfahren von Tweddle und Vakuum Oil Works[3]) dadurch bewirkt, daß man die Destillatdämpfe durch Tierkohle, Tonerde, kalzinierte Austernschale u. dgl. poröse Stoffe streichen läßt. Neuerdings hat die „Terpol-Akt.-Ges."[4]) zu demselben Zweck auch Torf vorgeschlagen; das mit adsorbierten Verunreinigungen der Destillatdämpfe bereicherte Torf soll als ein gutes Heizmaterial verwertet werden.

8. Wärmeökonomische Verhältnisse bei der Destillation.

Eine möglichst gute Ausnutzung der Wärme bildet die Grundlage der ökonomischen Gestaltung des Destillationsprozesses. Eine ausführliche Behandlung dieser wichtigen Frage würde ein tieferes Eingehen in die konstruktiven Verhältnisse erfordern und liegt außerhalb des Rahmens dieses Buches. Wohl aber wird es hier am Platze sein, die Prinzipien der rationellen Wärmeausnützung bei der Destillation in aller Kürze zu besprechen.

---

[1]) Chem. Rev. 1907, 319. [2]) Vgl. Beyer: Chemiker-Zeit. 1920, 621.
[3]) Singer: Technologie des Erdöls 541. [4]) Pétr. Journ. 1911, 36.

Die Wärme, die dem siedenden Rohöl von außen zugeführt wird, teilt sich zwischen dem flüssigen Öl und den Destillatdämpfen. Der erste Teil läßt sich durch die einfache Formel ausdrücken:

$$Q_1 = (100 - P)\, c\, (T - t_0)$$

wo Q_1 die Wärmemenge bezeichnet, die zum Anwärmen der die Destillierblase verlassenden Erdölrückstände von der ursprünglichen Temperatur des Rohöls t_0 bis zur Endtemperatur der Destillation T theoretisch erfordert wird, wenn c die spezifische Wärme des Öles und P das Prozent des abgetriebenen Destillates (auf das Rohöl bezogen) bedeuten. Ist c bekannt, so läßt sich Q_1 ohne weiteres mit aller Genauigkeit berechnen. Viel schwieriger dagegen ist die Berechnung der Wärmemenge, die zum Abtreiben der P Prozente Destillates verbraucht wird; denn einerseits geht die Destillation nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern innerhalb eines weiten Temperaturintervalles vor sich; andererseits sind die spezifischen und die latenten Verdampfungswärmen verschiedener Fraktionen verschieden. Wollte man daher diese Wärme genau berechnen, so müßte man das Destillat in möglichst engen Fraktionen auffangen und, neben der Menge (p_a) jeder Fraktion, die entsprechende Destillationstemperatur (t_a) (in Flüssigkeit gemessen!), sowie die spezifische (c_a) und die Verdämpfungswärme (l_a) bestimmen; die zum Abtreiben des Destillates theoretisch erforderliche Wärmemenge Q_2 wäre dann:

$$Q_2 = \Sigma p_a [c_a (t_a - t_0) + l_a],$$

und die gesamte bei der Destillation verbrauchte Wärme:

$$Q = Q_1 + Q_2 = [100 - P]\, c\, (T - t_0) + \Sigma\, p_a [c_a (t_a - t_0) + l_a].$$

Eine Auswertung dieser Formel stößt in der Praxis auf sehr große Schwierigkeiten, von denen die Trennung des Destillates in viele einzelne, in möglichst engen Temperaturintervallen siedende Fraktionen noch die geringste wäre. Was aber hier einer genauen Kalkulation am meisten im Wege steht, ist die äußerst mangelhafte Kenntnis der spezifischen und der Verdampfungswärmen der einzelnen Erdölfraktionen. Man setzt daher gewöhnlich nur je einen Wert für die spezifische und für die Verdampfungswärme aller Erdölfraktionen ein, und zwar 0,5 für die spezifische und 75 bis 80 für die Verdampfungswärme[1]). Demgegenüber ist zu bemerken, daß die erste Zahl jedenfalls zu niedrig ist; die spezifische Wärme verschiedener Kohlenwasserstoffe und Erdölfraktionen beträgt etwa 0,5 bei gewöhnlicher Temperatur, wächst aber, wie es bei allen Flüssigkeiten der Fall ist, mit steigender Temperatur; nimmt man den Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärme gleich 0,001 an (vgl. S. 143), so gelangt man für c bei etwa 250° zu einem viel größeren Wert als 0,5, nämlich zu etwa 0,7, so daß man als den Mittelwert der spezifischen Wärme zwischen 20 und 250° etwa 0,6 annehmen kann. Andererseits sind die Werte 75 bis 80 für latente Wärme der Destillate, wenn man von den niedrigst siedenden Fraktionen absieht, entschieden zu hoch, denn schon das bei 160° siedende

[1]) Vgl. z. B. Halaceanu: Les Fabriques de pétrole de Roumanie, 35 ff.

Dekan hat Verdampfungswärme gleich 71 und für die zwischen 170 bis 190° siedende Fraktion des galizischen Erdöls wurde in der P.T.R. die Verdampfungswärme gleich 60 gefunden. Man wird daher die latente Wärme der Kerosinfraktionen etwa mit 60, die der Schmieröle noch niedriger schätzen müssen.

Solange also die mangelnde Kenntnis der thermischen Grundwerte eine genaue Auswertung der vollständigen Formel unmöglich macht, wird es sich auch nicht lohnen, das Destillat als in enge Fraktionen zerlegt zu betrachten, und man wird sich mit der annähernden Formel begnügen müssen:

$$Q = [100 - P]\, c\,(T - t_0) + P\,[c\,(T_1 - t_0) + l), \qquad \text{(I)}$$

wo T' die durchschnittliche Temperatur der Destillation, c und l die durchschnittliche spezifische, bzw. Verdampfungswärme bedeuten.

Wird, wie es allgemein geschieht, mit Wasserdampf destilliert und dabei auf 1 Teil Destillat n Teile Wasserdampf verbraucht, so kommt noch die zum Verdampfen und Überhitzen von Pn Teilen Wasserdampf nötige Wärmemenge hinzu, und die Totaldestillationswärme wird gleich:

$$c\,(100 - P)\,(T - t_0) + P\,[c\,(T_1 - t_0) + l] + Pn\,[636 - t_0 + 0{,}48\,(T_2 - 100)], \qquad \text{(II)}$$

wo T_2 den Überhitzungsgrad des Wasserdampfes bedeutet.

Sowohl die Destillatdämpfe wie die Ölrückstände müssen nach dem Verlassen der Destillierblase abgekühlt werden und geben die während der Destillation aufgenommene Wärme dem Kühlmittel wieder ab. Es liegt nun nahe, als solches Kühlmittel das Rohöl selbst zu benutzen, um dadurch, indem das Rohöl durch Destillatdämpfe oder Rückstände vorgewärmt wird, an der zur Destillation erforderlichen Wärme zu sparen. Dieser Gedanke liegt verschiedenen sogenannten „Regenerativsystemen" der Erdöldestillation zugrunde. Es kann dabei sowohl die Wärme der Ölrückstände, wie die der Destillatdämpfe, und schließlich diese und jene gleichzeitig zum Vorwärmen des Rohöls benutzt werden. Sehen wir nun zu, wie sich die wärme-ökonomischen Verhältnisse in diesen verschiedenen Fällen gestalten.

Die Ölrückstände haben in der Destillierblase $c\,(100 - P)\,(T - t)$ Kal. in sich aufgenommen und aufgespeichert; tritt nun dieses Öl im sogenannten Vorwärmer mit frischem Rohöl zusammen, so gibt es dem letzteren seine aufgespeicherte Wärme ab. Dieser Wärmeaustauch geht um so intensiver vor sich, je größer der Temperaturunterschied beider Öle ist, und geschieht am zweckmäßigsten nach dem sogenannten Gegenstromprinzip, d. h. so, daß die heißen Ölrückstände und das kalte, vorzuwärmende Rohöl sich in entgegengesetzter Richtung bewegen. Aber selbst beim besten Wärmeaustausch bleibt die Temperatur der aus dem Vorwärmer abfließenden abgekühlten Ölrückstände höher als die des eintretenden kalten Rohöls; ist diese letztere gleich t_0, so wird die Temperatur der aus dem Vorwärmer abfließenden Rückstände gleich $t_0 + \Delta$, d. h. geben die Rückstände im Vorwärmer $c\,(100 - P)\,(T - (t_0 + \Delta)$ Kal. ab.

Bei der Schätzung des Anteils (von einer irgendwie genauen Berechnung kann hier keine Rede sein), der von der aufgespeicherten Wärme der Destillatdämpfe ausgenutzt werden kann, muß ein Umstand hervorgehoben werden, der bei derartigen Betrachtungen häufig außer acht gelassen wird: nämlich, daß die Temperatur der Destillatdämpfe stets, und nicht unbedeutend, niedriger liegt als die des entsprechenden Öles im Destillierkessel. Wenn ich also die Durchschnittstemperatur des Öles in der Destillierbatterie gleich T_1 angenommen habe, so muß die Temperatur der Destillatdämpfe beim Eintritt in den Vorwärmer um Δ_1 niedriger gesetzt werden, und die zum Vorwärmen von Rohöl zur Verfügung stehende Wärmemenge der Destillatdämpfe wird betragen:

$$P[c(T_1 - \Delta_1 - (t_0 + \Delta)) + l] + Pn[536 + 100 - (t_0 + \Delta) + 0{,}48(T_1 - \Delta_1 - (t_0 + \Delta))] \text{ Kal.}, \quad \text{(III)}$$

falls der Wärmeaustausch so vollständig ist, daß die Temperatur der Destillatdämpfe im Vorwärmer bis unter 100°, d. h. bis zur Verflüssigung von Wasserdampf erniedrigt werden kann. Ist dies nicht der Fall, d. h. verläßt das Destillationswasser den Vorwärmer noch in Dampfform, so sinkt der Betrag der auszunutzenden Destillatwärme auf

$$P[c(T_1 - \Delta_1 - (t_0 + \Delta)) + l] + 0{,}48\,Pn[T_1 - \Delta_1 - (t_0 + \Delta)] \text{ Kal.} \quad \text{(IV)}$$

Wie man aus diesen Formeln ersieht, hängt die Vollständigkeit der Wärmeausnützung bei den regenerativen Destillationssystemen ganz wesentlich von der Größe Δ ab, d. h. vom Temperaturgefälle zwischen den aus dem Vorwärmer abfließenden Rückständen, bzw. Destillaten und dem in den Vorwärmer eintretenden Rohöl. Theoretisch kann dieses Gefälle — durch entsprechende Vergrößerung der Wechselwirkungsoberfläche und der Menge des kühlenden Rohöls — beliebig klein gemacht werden. In Wirklichkeit aber ist man einerseits an gewisse Grenzen in der Dimensionierung des Vorwärmers und seiner wirksamen Oberfläche gebunden, andererseits hat man, beim kontinuierlichen Arbeitsgang, zum Abkühlen von P Teilen Destillatdämpfe und $(100 - P)$ Teilen Rückstände eben nur 100 Teile frischen Rohöls zur Verfügung. Diese Umstände werden häufig bei der Diskussion der Vorteile der regenerativen Destillation außer acht gelassen, und will ich daher unsere allgemeinen Formeln an einem wirklichen Falle praktisch auswerten. Ich nehme dazu das Rohöl von Baku, aus dem man in den letzten Jahren etwa 25% Benzin- und Kerosindestillate abzutreiben pflegt (die Schmieröldestillation lasse ich der Einfachheit halber beiseite). Die Ölrückstände (Masut) verlassen bei solchem Arbeitsgange die Destillationsbatterie mit einer Temperatur von etwa 270° und werden im Vorwärmer, bei der Temperatur des kalten Rohöls von 20°, bis auf etwa 110° abgekühlt. Die Durchschnittstemperatur des Erdöls in der Destillationsbatterie kann etwa gleich 230°, die der Destillatdämpfe bei ihrem eventuellen Eintritt in den Vorwärmer etwa gleich 200° gesetzt werden, die Temperatur des überhitzten Wasserdampfes betrage 200°, seine Menge 25% vom Destillat. Setzen wir diese Werte in unsere Formel (II) ein, so kommen

wir für den Wärmeverbrauch bei der Destillation von 100 kg Rohöl ohne jede Vorwärmung zu dem Werte von:

$$0{,}6 \cdot 75 \cdot (270 - 20) + 25\,[0{,}6\,(230 - 20) + 60] + 25 \cdot 0{,}25\,[636 - 20 + 0{,}48 \cdot (200 - 100)] = 11250 + 4650 + 4150 = 20050 \text{ Kal.}$$

Bei der Regeneration der Masutwärme allein können davon $0{,}6 \cdot 75\,(270 - 110) = 7200$ Kal. an das frische Rohöl im Vorwärmer abgegeben, d. h. etwa 64% der Masut-, bzw. 36% der Gesamtwärme wiedergewonnen werden. Durch diese Wärme würden sich 100 Teile frischen Rohöls theoretisch um $\frac{7200}{100 \cdot 0{,}5} = 144^\circ$, d. h. auf eine Temperatur von etwa 165° vorwärmen lassen. In Wirklichkeit ist allerdings die Vorwärmung infolge von Wärmeverlusten durch Strahlung sowie von Verdampfung der leichtest siedenden Fraktionen um einiges niedriger und beträgt im allgemeinen etwa 135°.

Nun wollen wir zusehen, wie sich die weitere Wärmeökonomie — durch Ausnutzung der Destillatwärme — gestalten würde.

Vor allem ist es klar, daß, falls man die Vorwärmung mit Destillaten nach derjenigen mit Masut durchführen wollte, man auf die Ausnutzung der latenten Wärme der Wasserdämpfe verzichten müßte, da eben das „kühlende", aus dem Masutvorwärmer kommende Rohöl bereits eine Temperatur von 135° hat. Weiter ist zu bedenken, daß der Wärmeaustausch in Kondensatoren und also auch in Vorwärmern nicht einfach dem Unterschiede, sondern dem Quadrate des Unterschiedes der beiderseits von der Wand herrschenden Temperaturen gleich ist[1]). Soll also die Oberfläche des Destillatvorwärmers nicht ungebührend groß werden, so dürfen wir den Unterschied der Temperaturen der aus dem Vorwärmer austretenden Destillate und des eintretenden „kühlenden" Rohöls kaum kleiner als 40° annehmen, unter welcher Annahme die Destillate den Vorwärmer mit einer Temperatur von etwa 175° verlassen würden. Bei dieser Temperatur würde ein großer Teil, etwa 30%, der Destillate unverflüssigt bleiben, so daß die im Destillatvorwärmer wiederzugewinnende Wärme laut der Formel IV etwa

$$25 \cdot 0{,}7\,[0{,}6\,(200 - 175) + 60] + 25 \cdot 0{,}3\,[0{,}6\,(200 - 175)] + 0{,}48 \cdot 25 \cdot 0{,}25\,(200 - 175) = 1500 \text{ Kal.}$$

betragen würde. Wie man sieht, ist die durch die Ausnutzung der Destillatwärme zu erreichende Wärmeökonomie recht unbedeutend und würde die dazu erforderliche Komplikation der Destillationsanlage kaum kompensieren können. In Baku wird denn auch tatsächlich nur die Wärme der Ölrückstände ausgenutzt und auf die Regeneration der Destillatwärme verzichtet.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse dort, wo man nicht 25%, sondern bedeutend größere Mengen Benzin und Kerosin abtreibt; es ist ja ohne weiteres klar, daß die Ausnutzung der Destillatwärme in diesem Falle viel größere Wärmeökonomie geben kann. Und in der Tat sehen wir, daß z. B. in Rumänien und Galizien, wo man bis 55%

[1]) Vgl. z. B. E. Weiss: Kondensation, S. 75.

und mehr Benzin- und Kerosindestillate abtreibt, die gut eingerichteten Betriebe sowohl die Rückstände- wie auch die Destillatwärme regenerieren.

Bei der Destillation der Kerosinfraktionen, wobei der Wasserdampfverbrauch nicht groß ist, spielt auch die zur Bildung dieses Wasserdampfes erforderliche Wärme keine hervorragende Rolle in der allgemeinen Wärmebalance. Anders ist es bei der Destillation der höheren Schmierölfraktionen, wo man vorteilhaft mit großen Mengen Wasserdampf arbeitet. Hier kann die zur Bildung von Wasserdampf nötige Wärme, die zum Verdampfen des Öles erforderliche um vieles übersteigen, so daß die Wiederausnutzung dieser Wärme zu einer sehr wichtigen ökonomischen Frage werden kann. Ihre rationelle Lösung scheint diese Frage auf Grund folgender zwei Überlegungen zu finden. Einerseits haben die Schmierölfraktionen so hohe Siedepunkte, daß sie bereits bei Temperaturen über 100° sich so gut wie vollständig verflüssigen lassen. Andererseits übertrifft die latente Verdampfungswärme des Wassers um vieles diejenige Wärme, die zum Überhitzen des gesättigten Wasserdampfes auf höhere Temperaturen nötig ist. Wenn man daher die Dämpfe der Schmieröldestillate nur so weit abkühlen läßt, bis sich eben alles Öl verflüssigt hat, der Wasserdampf aber noch unverflüssigt bleibt, so kann man diesen Wasserdampf wieder durch die Überhitzer gehen lassen und dann immer wieder zur Destillation verwenden. Einen auf diesem Prinzip basierten Destillationsapparat hat z. B. Kubiersky[1]) vorgeschlagen. Es wäre dabei nur der Umstand nicht außer acht zu lassen, daß die Verflüssigung von Öldämpfen aus einem Gasstrom (also auch aus dem Strom des noch überhitzten Wasserdampfes) bei weitem nicht so leicht wie bei gleichzeitiger Wasserverflüssigung vor sich geht; man müßte daher bei der soeben besprochenen Arbeitsweise um solche Konstruktion der Kühler sorgen, daß der Wasserdampf kein Öl mit sich fortreißen könne. Weiter wäre noch zu untersuchen, ob solcher Kreislauf von Wasserdampf die Eigenschaften der Öle nicht ungünstig beeinflusse. Es müssen sich nämlich bei solcher Arbeitsweise im Wasserdampf die Zersetzungsprodukte, von denen oben die Rede war, anreichern, und es ist nicht unmöglich, daß sie die Eigenschaften der Destillate, eventuell schon durch einfaches Auflösen in diesen, verschlechtern.

9. Fraktionierte Destillation[2]).

Alle Erdölprodukte sind, wie ich schon mehrfach betont habe, Gemische von vielen chemischen Individuen, und beim gegenwärtigen Stande der Erdölindustrie hätte es auch gar keinen Sinn, diese Individua für sich in reinem Zustande fabrikmäßig herstellen zu wollen. Immerhin aber sucht man die Inhomogenität jedes Erdölproduktes möglichst zu beschränken und nur solche Individua darin zu belassen, deren physikalische Eigenschaften nicht zu weit auseinandergehen.

[1]) Petroleum 6, 2303. [2]) Vgl. Kuenen: Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen; Rechenberg: Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation; Hausbrand: Wirkungsweise der Rektifizierapparate; S. Young: Fractional Destillation.

Bei Benzinen z. B., wo vollständige Verdampfbarkeit bis zu einer bestimmten (je nach dem Gebrauchszweck verschiedenen) Temperaturgrenze von größter praktischer Wichtigkeit ist, muß ein Gehalt an höher siedenden Kohlenwasserstoffen ausgeschlossen werden; andererseits aber wird in vielen Fällen auch der Gehalt an sehr niedrig siedenden Anteilen wegen Feuergefährlichkeit als unzulässig betrachtet. Bei Leuchtölen muß um möglichste Ausschaltung von schwereren und viskoseren Bestandteilen gesorgt werden. Bei Schmierölen hat die Homogenität einen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Zähigkeitstemperaturkurve und somit auch auf das Schmiervermögen des Öles; auch ist es ökonomisch wichtig, die kostbareren hochentflammbaren Zylinderölkohlenwasserstoffe von den billigeren Maschinenölen möglichst vollständig zu scheiden usw. Die Destillation von Erdölprodukten wird dadurch zu einer fraktionierten Destillation, und die Aufgabe einer guten Destillationsanlage ist es, die Destillate in möglichst enge Fraktionen scheiden zu können.

Um die Theorie der fraktionierten Destillation in ihren wichtigsten Zügen zu beleuchten, glaube ich am besten zur graphischen Darstellungsweise greifen zu müssen, und zwar unter Zugrundelegung eines Gemisches von nur zwei Komponenten. Die Schlüsse, die sich aus dieser Betrachtung ziehen lassen werden, sind — sofern es sich um den allgemeinen Gang der fraktionierten Destillation handelt — auch auf komplizierte Gemische anwendbar.

Wenn wir sogenannte Gemische mit Minimum- bzw. Maximumsiedepunkten beiseite lassen[1]), so kann der Zusammenhang zwischen den Siedetemperaturen aller möglichen Gemische zweier Individuen einerseits und ihrer quantitativen Zusammensetzung andererseits durch die Kurve ACB (Abb. 3) dargestellt werden[2]). Die Prozentgehalte der Gemische an der niedriger siedenden Komponente B sind hier auf der Abszissenachse, die entsprechenden Siedetemperaturen (d. h. Temperaturen des Siedebeginnes) auf der Ordinatenachse aufgetragen. Wird nun ein auf dieser Kurve liegendes Gemisch zum Sieden gebracht, so hat der sich entwickelnde Dampf nicht dieselbe Zusammensetzung wie

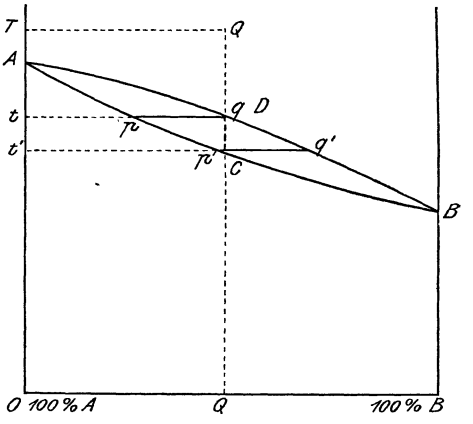


Abb. 3.

[1]) Bei der Ausscheidung einzelner Individuen in reinem Zustande würden wir auch auf dem Gebiete der Erdölchemie mit solchen Gemischen treffen — vgl. oben das Verhalten von Benzol und Hexamethylen; für die gröbere gewöhnliche Fraktionierung von Erdölprodukten kommen aber diese Fälle nicht in Betracht. [2]) Vgl. Kuenen: l. c., S. 92.

die Flüssigkeit, sondern ist an der niedriger siedenden Komponente relativ reicher. Lassen wir nun einen verschwindend kleinen Teil des Gemisches verdampfen, so können wir sagen, daß das Verhältnis $\frac{A}{B}$ in der Flüssigkeit so gut wie unverändert bleibt, in der kleiner entwickelten Dampfmenge dagegen gleich $c \cdot \frac{B}{A}$ wird, wo $c > 1$[1]). Die Zusammensetzung des Dampfes, der mit dem Gemische p im Gleichgewicht steht, läßt sich also durch irgendeinen Punkt q darstellen; seine Temperatur ist, wie der Versuch zeigt, etwas niedriger als die des siedenden Gemisches p; da aber dieser Unterschied nicht bedeutend und für die weiteren Betrachtungen belanglos ist, kann er vernachlässigt und die Linie pq als zur Abszissenachse parallel betrachtet werden. Ich sprach soeben von Bildung einer verschwindend kleinen Dampfmenge; diese Beschränkung ist gemacht worden, damit wir die Zusammensetzung der Flüssigkeit als unverändert betrachten können. Selbstverständlich aber kommt es hier wie bei allen chemischen Gleichgewichten auf absolute Mengen nicht an; wir könnten zu unserem Gemisch p von der Zusammensetzung $\frac{B}{A}$ und Temperatur t^0 eine beliebige Menge Dampf von der Zusammensetzung $c \cdot \frac{B}{A}$ und derselben Temperatur t^0 von außen her zuführen, ohne daß das Gleichgewicht gestört werden würde. Mit anderen Worten, wir können sagen: bei der Temperatur t^0 stehen das flüssige Gemisch $p = \frac{B}{A}$ und der Dampf $q = c \cdot \frac{B}{A}$ im Gleichgewicht, oder, wie man es auch ausdrückt, bilden koexistierende Phasen. Auf ähnliche Weise können wir zu jedem beliebigen A-B-Gemische die entsprechende koexistierende Dampfphase angeben, und so erhalten wir die zweite Kurve ADB — die sogenannte Dampfkurve. Alle Schnittpunkte der beiden Kurven ACB und ADB mit parallel zur Abszissenachse verlaufenden Geraden stellen paarweise koexistierende Flüssigkeits- und Dampfphasen vor, und zwar bei Temperaturen, die durch die entsprechenden Ordinaten angegeben sind.

Wir können zu demselben Kurvenpaar ADB und ACB auch auf anderem Wege gelangen. Nehmen wir einen gemischten A-B-Dampf von der Zusammensetzung q und Temperatur T; sein Zustand wird auf unserem Diagramm durch den Punkt Q dargestellt. Lassen wir diesen Dampf sich abkühlen, so tritt, solange seine Temperatur oberhalb t bleibt, keine weitere Veränderung ein; wird aber die Temperatur t erreicht, so beginnt die Rückkondensation des Dampfes. Wir können nun theoretisch die weitere Abkühlung so beschränken, daß die kondensierte Menge im Verhältnis zur Dampfmenge verschwindend klein

---

[1]) c ist ungefähr gleich dem Verhältnis der Dampfspannungen beider Komponenten bei betreffender t^0; sind die Mengen der Komponenten in der Flüssigkeit gleich x bzw. y, im Dampf, welcher im gegebenen Moment entwickelt wird, gleich dx bzw. dy, so ist $\frac{dx}{dy} = c \cdot \frac{x}{y}$, woraus folgt: $\ln x = c \cdot \ln y + A$ (s. Brown: Journ. of the Americ. chem. soc. 1897, 550).

ist. Dann bleibt die Zusammensetzung des Dampfes unverändert, das Kondensat muß aber an der höher siedenden, d. h. leichter kondensierenden Komponente reicher sein. Da dieses Kondensat und der Dampf bei betreffender Temperatur t im Gleichgewicht untereinander stehen, und da das Gleichgewicht, wie gesagt, nur von Zusammensetzung der Phasen und nicht von deren Mengen abhängt, so muß dem Dampfe q dieselbe flüssige Phase entsprechen, welche ihrerseits beim beginnenden Sieden einen Dampf von der Zusammensetzung q bilden würde. Mit anderen Worten müssen die Flüssigkeiten, die aus den gerade im Kondensationsbeginn befindlichen Dampfphasen sich ausscheiden, auf derselben Kurve ACB liegen, die bei der umgekehrten Betrachtung die Siedetemperatur darstellt. Die Kurve ADB kann daher auch Kondensations-, ACB auch Flüssigkeitskurve genannt werden.

Wollen wir nun das Sieden irgendeines Gemisches genauer verfolgen und zu diesem Zwecke zwei Grenzfälle betrachten: 1. eine kleine Menge Flüssigkeit siedet in einem relativ sehr großen Gefäß; 2. die Menge der Flüssigkeit ist groß, das Siedegefäß klein. Im ersten Falle kann es nun vorkommen, daß die gesamte Flüssigkeit verdampft, noch ehe das Siedegefäß sich mit Dämpfen so weit füllt, daß eine Destillation beginne; der entwickelte Dampf wird also dieselbe Zusammensetzung wie die ursprüngliche Flüssigkeit haben, seine Temperatur wird aber notwendigerweise höher sein müssen, da während des Siedens eines Gemisches in dem Maße, als die niedriger siedende Komponente entweicht und die weniger flüchtige sich in der flüssigen Phase anreichert, die Temperatur ununterbrochen steigen muß. Der Zustand im Siedegefäß nach dem Verdampfen der gesamten Flüssigkeit wird sich somit durch den Punkt q (Diagramm Abb. 4) darstellen lassen. Aber ganz unmittelbar bevor dieser Zustand erreicht sein wird, wird die letzte Spur der noch flüssigen Phase gemäß dem oben Gesagten die Zusammensetzung p' haben. Mit anderen Worten: wenn wir den Siedeprozeß so führen, daß der gesamte gebildete Dampf mit dem flüssigen Rest in Berührung bleibt, so ist der maximale Grenzwert für die Anreicherung der Komponente A in dem letzten Rest der Flüssigkeit durch den Punkt p' gegeben, in dem eine aus q zur Abszissenachse geführte Parallele die Siedekurve schneidet.

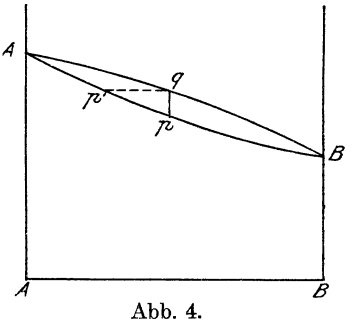


Abb. 4.

Im zweiten Falle, der der früher behandelten Fiktion von der unendlich kleinen Dampfbildung nahe kommt, wird die zum Anfüllen des Siedegefäßes und Beginn der Destillation nötige Dampfmenge relativ sehr klein sein, die Zusammensetzung der Flüssigkeit wird sich nach der Abgabe dieser kleinen Dampfmenge nur wenig ändern und die Temperatur nur wenig steigen; der Zustand im Siedegefäße beim Beginne der Destillation wird sich somit durch Punkte p_1 (Zusammen-

setzung der Flüssigkeit) und q_1 (Zusammensetzung des Dampfes) darstellen lassen (Diagramm Abb. 5).

Das Gemisch p_1 siedet nun weiter, d. h. gibt seinerseits eine kleine Menge Dampf ab, die die erste Dampfportion aus dem Gefäße verdrängt und mit dem sich nun die Flüssigkeit ins Gleichgewicht setzt; die Temperatur steigt dadurch auf t_2, die Zusammensetzung der flüssigen Phase wird p_2, die der Dampfphase q_2. Dann, nach Abfuhr auch dieses Dampfes aus dem Siedegefäß, führt die Fortsetzung des Prozesses zu den koexistierenden Phasen p_3 und q_3, bei der Temperatur t_3 usw. Auf diese Weise rückt im Laufe der Destillation die Zusammensetzung des flüssigen Restes längs dem aufseigenden Aste der Kurve pA nach links hinauf und, während im ersten Falle für die Anreicherung der Komponente A in der flüssigen Phase ein Grenzwert p' gegeben war, kann hier, wo der Dampf ständig abgeführt wird, die letzte Spur des flüssigen Restes in ihrer Zusammensetzung dicht an die reine Komponente A heranrücken.

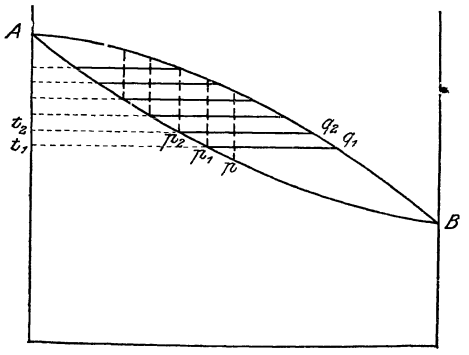


Abb. 5.

Ganz analoge Fälle haben wir auch beim umgekehrten Prozeß der Dampfkondensation. Wenn wir vom Dampfe q ausgehen (Diagramm Abb. 6), können wir ihn durch einmalige Abkühlung bis t^0 zur totalen Kondensation bringen; wir erhalten dann ein flüssiges Gemisch p von derselben Zusammensetzung wie der Dampf q, und eine verschwin-

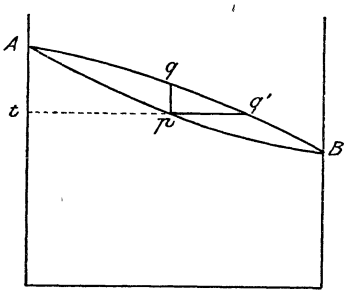


Abb. 6.

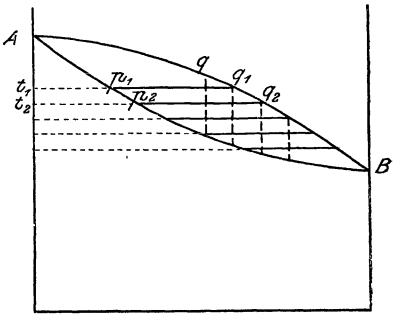


Abb. 7.

dend kleine Menge Dampf von der Zusammensetzung, die dem Punkte q' entspricht. Wir können aber die Kondensation auch stufenweise vor sich gehen lassen, indem wir den Dampf q zuerst auf t abkühlen (Diagramm Abb. 7), die dabei ausgeschiedene kleine Menge Flüssigkeit p_1

ableiten, den Dampf q_1 wiederum auf t_2 abkühlen, die kondensierte Flüssigkeit p_2 ableiten, den Dampf q_2 auf t_3 abkühlen usw. Die Zusammensetzung der Dampfphase bewegt sich längs dem absteigenden Aste qB nach rechts, bei jedesmaliger Abkühlung nimmt der Gehalt an der Komponente B im Dampfe zu, und während bei der einmaligen totalen Kondensation der Gehalt an B auch in den letzten Spuren von Dampf nicht über q' steigen kann, tritt bei der zweiten Behandlungsweise die Zusammensetzung der letzten Portion Dampf dicht an die reine Komponente B heran. Man sieht somit, daß die stufenweise Destillation die Ausscheidung in reinem Zustande der schwerer siedenden, die stufenweise Kondensation die der leichter siedenden Komponente begünstigt[1]).

Beide Operationen aber sind in dieser primitiven Form sehr wenig ergiebig, d. h. liefern im besten Falle nur sehr kleine Ausbeute der einen oder der anderen Komponente. Will man greifbarere Resultate erzielen, so müssen die beiden Operationen — Destillation und Kondensation — möglichst viele Male wiederholt und miteinander kombiniert werden. Dieses auf einfachste Weise zu bewerkstelligen, ist die Aufgabe der sogenannten Rektifizierapparate.

Das Prinzip der Rektifizierapparate besteht darin, daß die Dämpfe aus der Destillierblase nicht direkt in den Kühler gelangen, sondern in eine vertikale Kolonne geleitet werden, die eine mehr oder weniger große Anzahl von sogenannten Tellern oder Böden in sich enthält. In dem Maße, als der Dampf in der Kolonne nach oben steigt, tritt in ihm infolge der Abkühlung eine stufenweise Kondensation ein; die Kondensate sammeln sich auf den Tellern und, nachdem sie hier eine gewisse Höhe erreicht haben, fließen durch spezielle Röhrchen nach unten ab. Der aus der Blase neu nachkommende Dampf findet aber keinen freien Durchgang in der Kolonne, sondern kann jeden Boden nur so passieren, daß er dabei das hier angesammelte Kondensat („Phlegma") durchstreift. Dabei wärmt der heiße Dampf das kältere Plegma wieder auf, so daß dieses von neuem aufkocht, d. h. seine leichter siedende Bestandteile als Dampf abgibt, während umgekehrt aus dem frischen Dampf, indem er sich durch das Phlegma abkühlen läßt, die schwerer siedende Bestandteile kondensiert und auf dem Teller zurückgelassen werden.

Um die Wirkungsweise einer Rektifizierkolonne besser zu verstehen, wollen wir wieder zu unserer graphischen Darstellungsweise zurückgreifen. Ich muß aber zuerst auf eine noch nicht erwähnte Eigentümlichkeit dieser Darstellungsweise hindeuten, die darin besteht, daß die betreffenden Diagramme nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die relativen Mengen der beiden Phasen in jedem Momente des Siedens bzw. der Kondensation veranschaulichen[2]). Es sei nämlich M

[1]) Die Stufen können natürlich infinitesimal klein gewählt werden, wodurch die Destillation (bzw. Kondensation) zu einer kontinuierlichen wird; der wesentliche Unterschied gegenüber den Schemen II und IV liegt hier eben nur darin, daß die Dämpfe (bzw. Kondensate) unmittelbar nach ihrer Ausscheidung aus dem Siederaum (bzw. Kühler) abgeführt werden. [2]) Kuenen: l. c. S. 52, 92.

die Gesamtmenge der Komponenten A und B, die sich im gegebenen Momente im Siedegefäße befindet, m die Menge der flüssigen, n der Dampfphase; P sei die Zusammensetzung des Gesamtgemisches (also des Gemisches, bevor es zu sieden begonnen und sich in zwei Phasen gespalten hat); p die Zusammensetzung der flüssigen, q die der Dampfphase (Abb. 8); aus den beiden Gleichungen:

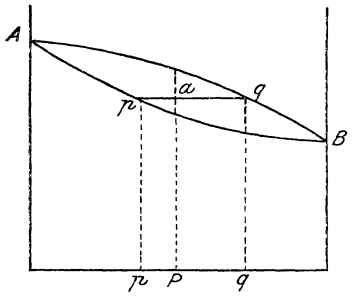


Abb. 8.

$$M = m + n,$$

und

$$MP = mp + nq$$

folgt, daß:

$$\frac{m}{n} = \frac{q - P}{P - p}$$

d. h. die relativen Mengen der flüssigen und der Dampfphase können durch die Schnittstücke aq bzw. pa, das Verhältnis der Dampfmenge zur Menge des Gesamtgemisches durch $\frac{pa}{pq}$, das Verhältnis der Menge der flüssigen Phase zur Menge des Gesamtgemisches durch $\frac{aq}{pq}$ dargestellt werden.

Für die Betrachtung der Wirkungsweise der Rektifizierkolonne wähle ich nun wieder ein binäres Gemisch von A und B und nehme an, daß der Dampf die Destillierblase mit der Temperatur t und Zusammensetzung q verläßt, so daß sein Zustand durch den Punkt q dargestellt werden kann (Diagramm Abb. 9). Ich nehme weiter an, daß die Kolonne nur 10 Böden enthält. Da der Dampf die Kolonne als nahezu reine Komponente B verlassen muß (nahezu — weil die Ausscheidung der letzten Spuren von A gewöhnlich außerhalb der eigentlichen Kolonne, im sogenannten Kondensator, geschieht, wovon weiter mehr), so kann die Temperatur auf dem letzten Boden die Siedetemperatur des reinen B nur um weniges übersteigen: sie sei t_{10}, und der letzte Boden kann durch die Linie $p_{10}q_{10}$ dargestellt werden. Zwischen

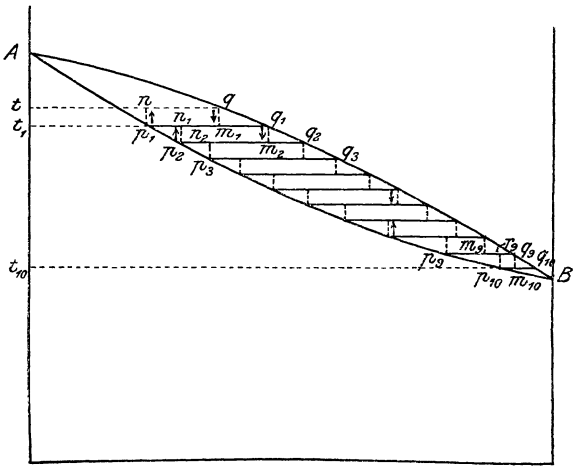


Abb. 9.

diesen beiden extremen Temperaturen — t und t_{10} — sind nun die Temperaturen aller übrigen Böden begriffen, und es liegt ganz in unserer Hand, durch verschiedene Verteilung der Böden oder durch entsprechende Wärmeisolation diesen Temperaturintervall $t-t_{10}$ zwischen den einzelnen Böden nach Belieben zu verteilen. Ich nehme nun zuerst an, daß die Abkühlung der Kolonne auf ihrer ganzen Höhe eine gleichmäßige, d. h. der Temperaturabfall zwischen je zwei benachbarten Böden der gleiche ist. Dann lassen sich alle Böden durch die gleich weit voneinander abstehenden Linien p_1q_1, p_2q_2 ... usw., und der Gang der Rektifikation durch die mit Pfeilen versehenen Linien qm_1, q_1m_2 ..., bzw. p_1n_1, p_2n_1 ... darstellen; die Linien qm_1, q_2m_1 ... beziehen sich auf den hinaufsteigenden Dampf, die Linien p_1n, p_2n_1 ... auf das hinabfließende Phlegma. Der Prozeß geht folgendermaßen vor sich. Der Dampf q wird auf dem ersten Boden in in Dampf q_1 und Phlegma p_1 zerlegt; nach der oben bewiesenen Gleichung verhält sich die Menge des ersten zu der Menge des zweiten wie p_1m_1 zu m_1q_1 oder, wenn die Menge des zuerst entwickelten Dampfes q gleich M ist, beträgt die Menge von $q_1 = M \cdot \frac{p_1m_1}{p_1q_1}$, die Menge des Phlegma $p_1 = M \cdot \frac{n_1q_1}{p_1q_1}$. Der Dampf q_1 steigt weiter hinauf und wird auf dem zweiten Boden seinerseits in Dampf q_2 und Phlegma p_2 zerlegt; die Menge von q_2 ist gleich $q_1 \cdot \frac{p_2m_2}{p_2q_2} = M \cdot \frac{p_1m_1}{p_1q_1} \cdot \frac{p_2m_2}{p_2q_2}$, die Menge von p_2 gleich $M \cdot \frac{m_1q_1}{p_1q_1} \cdot \frac{m_2q_2}{p_2q_2}$. So geht es weiter, bis schließlich der zuerst entwickelte Dampf auf den letzten Boden gelangt und sich hier in Dampf q_{10} und Phlegma p_{10} zerlegt. Die Menge des nunmehr der reinen Komponente B nahen Dampfes ist $M' = M \cdot \frac{p_1m_1}{p_1q_1} \cdot \frac{p_2m_2}{p_2q_2} \cdot \cdot \cdot \frac{p_{10}m_{10}}{p_{10}q_{10}}$. Dieser Dampf wird in den Kondensator geleitet. Die Phlegmen aber fließen von einem Boden zum andern herunter und schließlich wieder in die Blase zurück und werden auf jedem Boden durch den von unten entgegenströmenden heißen Dampf wieder zum Sieden gebracht. So bildet das Phlegma p_{10} auf dem neunten Boden den Dampf q_9 und das Phlegma p_9, das Phlegma p_9 siedet auf dem Boden 8 usw. Auch die Mengen dieser sekundären Dämpfe und Phlegmen lassen sich leicht angeben, z. B. ist die Menge des auf dem neunten Boden aus dem Phlegma p_{10} gebildeten Dampfes gleich $p_{10} \cdot \frac{p_9n_9}{p_9q_9}$ usw. Um aber die Sache nicht unnütz zu komplizieren, will ich nur bei der Betrachtung des primären Dampfes stehen bleiben, da ja die aus den Phlegmen auf verschiedenen Böden sekundär, tertiär usw. gebildeten Dämpfe denselben Weg zurückzulegen haben und sich somit beim Aufsteigen ebenso wie der primäre verhalten.

Bei genauerer Betrachtung der Formel und des Diagramms sieht man, daß die Größe M', die die relative Menge des in der Kolonne rektifizierten Dampfes B angibt, aus Faktoren besteht, deren Wert vom ersten bis zum zehnten ständig, und zwar zuletzt ganz besonders

stark abnimmt. Dies will sagen, daß in unserem Falle auch die relative Ausbeute an rektifiziertem Dampfe auf den letzten Böden ganz enorm abnimmt, wodurch die ganze Arbeit der Kolonne zu einer sehr wenig effektiven wird.

Verteilen wir nun die Temperaturintervalle zwischen den Böden auf andere Weise, indem wir sie im Anfange der Kolonne größer, am oberen Ende kleiner wählen, wie es das Diagramm Abb. 10 zeigt. Die Menge des rektifizierten Dampfes wird jetzt durch das Produkt M'' gleich $M \cdot \frac{p'_1 m'_1 \cdot p'_2 m'_2}{p'_1 q'_1 \cdot p'_2 q'_2} \ldots \frac{p'_{10} m'_{10}}{p'_{10} q'_{10}}$ angegeben, dessen erste Faktoren zwar etwas kleiner, die letzten dafür um vieles größer sind als die entsprechenden Faktoren des Produktes M'. Es ließe sich nun mathematisch beweisen, ist aber schon ohne weiteres einleuchtend, daß das Produkt M'' größer als das Produkt M' ist. Mit anderen Worten: die Ergiebigkeit einer Rektifizierkolonne steigt, wenn man durch entsprechende Verteilung der Böden und Isolation der Kolonne dafür sorgt, daß die Temperaturintervalle zwischen den Böden im oberen Teil der Kolonne möglichst klein werden.

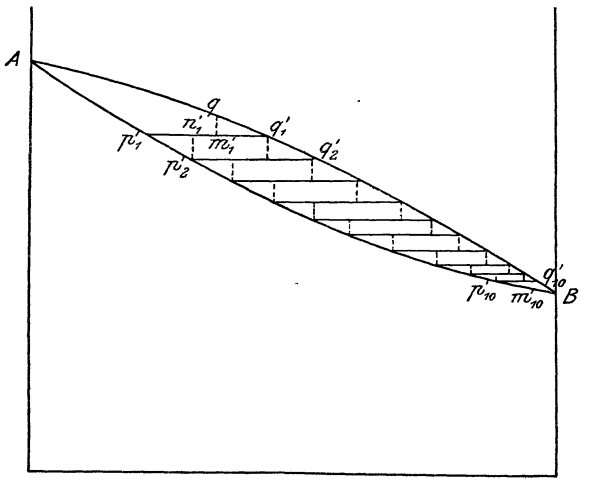


Abb. 10.

Dieselbe Betrachtungsweise führt uns auch zum Verständnis der Bedeutung des sogenannten Kondensators (auch „Dephlegmator" genannt). Die Ausscheidung der Komponente B im reinen Zustande mittels der Kolonne allein würde eine Anhäufung von einer sehr großen Anzahl Böden im oberen Teile der Kolonne erfordern, da ja die Dephlegmation auf Böden stufenweise geschieht und, wie wir soeben gesehen haben, diese Stufen um so kleiner gemacht werden müssen, je mehr wir uns der reinen Komponente B nähern. In diesem Stadium des Prozesses ist es daher vorteilhaft, auf die Rektifikation des hier sich bildenden Phlegmas an Ort und Stelle zu verzichten und statt dessen zu der kontinuierlichen einfachen Dephlegmation des Schemas V zurückzugreifen. Dieses eben ist die Aufgabe des Kondensators, der nichts anderes ist als ein Kühler mit regulierter Temperatur; und zwar wird hier eine Temperatur eingehalten, die der Siede- d. h. auch der Kondensationstemperatur des reinen B nahezu gleich ist. Je genauer die Temperatur des Kondensators reguliert wird und je näher

sie der Kondensationstemperatur des B kommt, um so vollständiger ist der Reinheitsgrad des Endproduktes.

Auf den Diagrammen Abb. 9 und 10 hatten wir ein Gemisch vor uns, das an der Komponente B bereits reich war. Für solche Fälle dagegen, wo das Ausgangsgemisch an B sehr arm ist, läßt sich auf ganz analoge Weise zeigen, daß eine Verkleinerung des Temperaturgefälles auch im unteren Teile der Kolonne für die Ergiebigkeit der Kolonne günstig ist.

Aus unserem Diagramm ist auch die Bedeutung der Anzahl von Böden für die Ergiebigkeit einer Kolonne leicht zu ersehen. Daß eine Kolonne um so besser arbeiten muß, je mehr Böden sie enthält, ist selbstverständlich, da sie ja eben diesen Böden ihre Wirksamkeit verdankt. Es wird aber nicht unnütz sein, den Sinn dieses „besser" genauer zu analysieren. Nehmen wir an, daß wir einen Boden, z. B. den ersten, weglassen; der aus der Destillierblase kommende Dampf ergibt nun auf dem zweiten Boden den Dampf q_2 in einer Menge gleich $M \cdot \frac{p_2 m'_2}{p_2 q_2}$ (Diagramm Abb. 11), während die Menge des gleichen Dampfes q_2 im ersten Falle, beim Vorhandensein auch des ersten Bodens, gleich $M \cdot \frac{p_1 m_1 \cdot p_2 m_2}{p_1 q_1 \cdot p_2 q_2}$ war; es läßt sich leicht nachweisen, daß der letztere Ausdruck der größere ist[1]). Dasselbe wird sich auch beim Weglassen weiterer Böden ergeben; d. h. es wird um so weniger Dampf den obersten Boden der Kolonne erreichen und, umgekehrt, um so mehr Phlegma wird in die Destillierblase zurückfließen, je kleiner die Anzahl der Böden ist. Dieses Phlegma wird in der Blase wieder verdampft werden müssen, und so kommen wir zum Schluß, daß, je weniger Böden eine Kolonne enthält, um so mehr Heizstoff wird verbraucht werden müssen, um denselben Grad der Rektifikation und dieselbe Menge des Rektifikats zu erzielen. Von diesem Standpunkte aus erscheint es in vielen Fällen sehr zweckmäßig, die Rektifizierkolonne statt Böden und Tellern mit einer sogenannten „Füllung" zu versehen, als die man Glasscherben, Metallkugeln, mit Rippen versehene

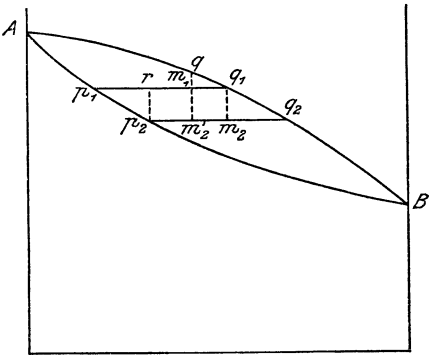


Abb. 11.

[1]) Man kann nämlich statt der Größen $M \cdot \frac{p_1 m_1 \cdot p_2 m_2}{p_1 q_1 \cdot p_2 q_2}$ und $M \cdot \frac{p_2 m'_2}{p_2 q_2}$ die Größen $\frac{p_1 m_1}{p_1 q_1}$ und $\frac{p_2 m'_2}{p_2 m_2}$ in Vergleich ziehen; nun ist $\frac{p_1 m_1}{p_1 q_1} = \frac{p_2 m'_2 + p_1 n}{p_2 m_2 + p_1 n}$; da aber $\frac{p_2 m'_2}{p_2 m_2}$ ein echter Bruch ist, so erfährt seine Bedeutung bei Zugabe eines und desselben Addendums zum Zähler und zum Nenner eine Vergrößerung.

Metallstäbe u. dgl. benutzt. Jedes einzelne Stück wirkt hier als Kondensationszentrum, so daß das Ganze einer mit sehr großer Anzahl von Böden versehenen Kolonne gleichkommt. Es ist hier nicht der Ort, die Vor- und Nachteile dieser beiden Kolonnentypen zu diskutieren. Ich werde mich mit der Bemerkung begnügen, daß die Kolonnen mit Füllung, die für den Laboratoriumsgebrauch wohl die bequemsten sind, im Fabrikbetriebe die Gefahr bieten, daß der untere Teil der Kolonne sich leicht mit dem Phlegma vollfüllt, was den Durchgang der Dämpfe sehr erschwert und die Arbeit zu einer unregelmäßigen macht. Auch ist der Einfluß der Wärmeleitfähigkeit des Füllmaterials auf die Verteilung des Temperaturgefälles innerhalb der Kolonne zu berücksichtigen; eine zu große Wärmeleitfähigkeit kann nämlich eine unerwünschte Vergrößerung des Temperaturgefälles im oberen Teile der Kolonne nach sich ziehen[1]). Daß — bei gleichen äußeren Dimensionen — eine Bödenkolonne größere Mengen Dampf in der Zeiteinheit durchlassen kann, als eine solche mit Füllung, ist ohne weiteres klar.

Die Betrachtung unserer Diagramme erlaubt noch weitere Schlüsse über die Prinzipien der Rektifizierkolonnen zu ziehen. Es war z. B. mehrfach die Frage aufgeworfen, ob es nicht vorteilhaft wäre, das Phlegma aus dem Kondensator, statt es insgesamt dem obersten Boden zuzuführen, auf mehrere Böden zu verteilen, oder, im allgemeinen, ob es ratsam ist, den Strom des Phlegma einen oder mehrere Böden überspringen zu lassen[2]). Diese Frage muß negativ beantwortet werden. Denn z. B. beim Ableiten des Phlegma p_8 statt des 7. auf den 6. Boden erhalten wir hier den Dampf q_6 in einer Menge gleich $p_8 \cdot \frac{p_6 n}{p_6 q_6}$ und durch partielle Kondensation dieses Dampfes auf dem Boden $p_7 q_7$ den Dampf q_7 in einer Menge gleich $p_8 \cdot \frac{p_6 n \cdot p_7 m}{p_6 q_6 \cdot p_7 q_7}$ (Diagramm Abb. 12). Kommt dagegen das Phlegma p_8 zuerst auf den 7. Boden, so werden hier aus ihm der Dampf q_7 in einer Menge $p_8 \cdot \frac{p_7 o}{p_7 q_7}$ und das Phlegma

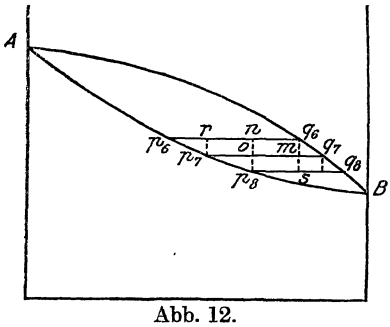


Abb. 12.

[1]) In der Literatur habe ich nur eine Arbeit, von Gadaskin (Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 1909, 66), gefunden, die sich mit der Frage des Einflusses des Füllmaterials in den Rektifikationskolonnen befaßt. Bei der Rektifikation eines Gemisches gleicher Teile Benzol und Toluol mit derselben Kolonne und unter sonst gleichen Bedingungen fand Gadaskin: mit Füllung aus Glaskugeln — 9,44 % Benzolfraktion, mit Füllung aus Bleikugeln gleichen Kalibers — 44,8 %; in einem anderen Versuch: mit Bleifüllung — 37,06 %, mit Aluminiumfüllung — 48,8 %. Die Wärmeleitfähigkeit dieser Materialien beträgt ($H_2O = 1$): Glas — 0,0018; Blei — 0,076; Aluminium — 0,36.

[2]) Dieses findet z. B. in dem bekannten Laboratoriumsdephlegmator von Glinsky statt.

$p_7 = p_8 \cdot \frac{o p_7}{p_7 q_7}$ gebildet; dieses letztere bildet dann auf dem 6. Boden den Dampf $q_6 = p_8 \cdot \frac{o q p_7 \cdot p_6 r}{p_7 q_7 \cdot p_6 q_6}$ und dieser auf dem 7. Boden wiederum den Dampf q_7 in einer Menge $p_8 \cdot \frac{o q_7 \cdot p_6 r \cdot p_7 m}{p_7 q_7 \cdot p_6 q_6 \cdot p_7 q_7}$. Die Gesamtmenge des aus dem Phlegma p_8 gebildeten Dampfes q_7 ist somit: beim Passieren des Bodens $p_7 q_7$ gleich $p_8 \cdot \frac{p_7 o}{p_7 q_7} + p_8 \cdot \frac{o q_7 \cdot p_6 r \cdot p_7 m}{p_7 q_7 \cdot p_6 q_6 \cdot p_7 q_7}$, beim Überspringen dieses Bodens gleich $p_8 \cdot \frac{p_6 n \cdot p_7 m}{p_6 q_6 \cdot p_7 q_7}$. Es läßt sich aber leicht zeigen, daß die erste Größe größer als die zweite ist[1]).

Des weiteren sind Behauptungen aufgestellt worden, daß es nicht richtig sei, den aufsteigenden Dampf mit dem Phlegma in direkte Berührung zu bringen, sondern daß es sich vielmehr empfehle, das Anwärmen der Phlegmen durch den neu zuströmenden Dampf ohne solche Berührung zu bewerkstelligen[2]). Diesen Vorschlägen liegt die Annahme zugrunde, daß das Phlegma, indem es an der niedrig siedenden Komponente B ärmer ist als der mit ihm in Berührung kommende Dampf, diese Komponente aus dem Dampf in sich aufnehme und auflöse. Ein Blick auf unser Diagramm genügt aber, um das Irrtümliche dieser Grundannahme klarzulegen. Denn z. B. der vom ersten Boden hinaufströmende Dampf q_1 scheidet bei der Temperatur des zweiten Bodens das Phlegma p_2 und den Dampf q_2 aus; beide — das Phlegma p_2 und der Dampf q_2 — befinden sich mit anderen Worten im Gleichgewichte. Nun fließen von oben, d. h. vom dritten Boden aus, das Phlegma p_3 herunter, dieses aber ist an der flüchtigeren Komponente B reicher als das Phlegma p_2; und war dieses letztere mit dem Dampfe q_2 im Gleichgewicht, so kann das B-reichere Phlegma p_3 erst recht kein B aus dem Dampfe q_2 hinauslösen, sondern muß einen Teil der in ihm enthaltenen Komponente B an den Dampf q_2 abgeben. Die direkte Berührung von Dampf und Phlegma, weit davon, schädlich zu sein, muß also umgekehrt als ein die Rektifikation höchst förderndes Moment betrachtet und daher möglichst innig gemacht werden.

Bei allen bisherigen Betrachtungen wurde angenommen, daß das Sieden des zu fraktionierenden Gemisches immer mit derselben Geschwindigkeit geschieht. Ich will nun einige Worte über den Einfluß der verschiedenen Destillationsgeschwindigkeit auf den Verlauf des Fraktionierungsprozesses sagen. Man hört oft die Meinung aussprechen,

---

[1]) Statt der Größen $p_8 \cdot \frac{p_7 o}{p_7 q_7} + p_8 \cdot \frac{o q_7 \cdot p_6 r \cdot p_7 m}{p_7 q_7 \cdot p_6 q_6 \cdot p_7 q_7}$ und $p_8 \cdot \frac{p_6 n \cdot p_7 m}{p_6 q_6 \cdot p_7 q_7}$ lassen sich nämlich die Größen $p_7 o \cdot p_7 q_7 \cdot p_6 q_6 + o q_7 \cdot p_6 r \cdot p_7 m$ und $p_6 n \cdot p_7 m \cdot p_7 q_7$ in Vergleich ziehen; nun ist

$p_7 o \cdot p_7 q_7 \cdot p_6 q_6 + o q_7 \cdot p_6 r \cdot p_7 m = p_7 q_7 \cdot p_7 o \cdot p_7 m + p_7 q_7 \cdot p_7 o \cdot p_6 r + o q_7 \cdot p_6 r \cdot p_7 m;$
$p_6 n \cdot p_7 m \cdot p_7 q_7 = p_7 m \cdot p_7 q_7 \cdot p_7 o + p_7 m \cdot p_7 q_7 \cdot p_6 r$
$= p_7 m \cdot p_7 q_7 \cdot p_7 o + p_7 m \cdot p_6 r \cdot p_7 o + p_7 m \cdot p_6 r \cdot o q_7;$

$p_7 q_7 \cdot p_7 o \cdot p_6 r$ ist aber größer als $p_7 m \cdot p_7 o \cdot p_6 r$.

[2]) Vgl. z. B. das D.R.P. 193216 von Ponomarjew.

daß die Rektifikation um so vollständiger ist, je langsamer man destilliert. In dieser allgemeinen Form ist der Satz entschieden zu weitgehend. Es ist wahr, daß ein gegebener Rektifizierapparat, solange seine Wärme unverändert bleibt, nur bei einer bestimmten Geschwindigkeit des Siedens gut funktioniert; diese Geschwindigkeit muß nämlich eine solche sein, daß der Dampf bis zu seinem Austritt aus der Kolonne sich auf die dem Siedepunkte der Komponente B nahekommende Temperatur abzukühlen gerade Zeit hat. Läßt man das Gemisch langsamer sieden, so fällt die Temperatur innerhalb der Kolonne so stark ab, daß ein großer Teil der Komponente B sich verflüssigt und als Phlegma in die Blase zurückfließt. Wird umgekehrt schneller destilliert, so ist die Abkühlung des Dampfes ungenügend, so daß der Dampf die Kolonne mit einer höheren Temperatur und folglich mit einem größeren Gehalt an der Komponente A verläßt. Daraus folgt aber nicht, daß man mit der gegebenen Kolonne die gewünschte Rektifikation bei einem schnelleren Arbeitsgang überhaupt nicht erzielen kann, sondern nur, daß man Hand in Hand mit dem Tempo der Destillation auch die Wärmeisolation der Kolonne ändern muß. Für den Erfolg der Dephlegmation ist eben — bei gegebener Konstruktion der Kolonne — nur die Verteilung des Temperaturgefälles auf verschiedenen Böden maßgebend; wird — beim schnelleren Gang der Destillation — durch stärkere Abkühlung der Kolonne dafür gesorgt, daß diese Verteilung unverändert bleibt und daß somit die Dämpfe aus der Kolonne mit derselben Temperatur wie beim langsamen Arbeitsgange entweichen, so bleiben sowohl der Reinheitsgrad der rektifizierten Dämpfe wie auch ihre relative Ausbeute (d. h. das Verhältnis ihrer Menge zur Menge des gleichzeitig gebildeten Phlegmas) unverändert[1]). Eine Benachteiligung der Rektifikation wird erst dann eintreten, wenn das Sieden so intensiv wird, daß die Dämpfe durch die Phlegmen zu stürmisch passieren oder die Phlegmen nicht Zeit finden, regelmäßig nach unten abzufließen usw. Es folgt daraus, daß die verbreitete Meinung — es sei unter allen Umständen vorteilhaft, für eine möglichst gute Wärmeisolation der Kolonne zu sorgen — nicht als richtig anerkannt werden kann; sondern daß jeder Kolonne und für jeden konkreten Gebrauchsfall ein bestimmtes Optimum der Wärmeisolation entspricht, bei dem sowohl der Rektifikationsgrad und relative Ausbeute, wie auch die Ergiebigkeit der Kolonne (d. h. die absolute Ausbeute am Rektifikat) ihr Maximum erreichen.

Um die Besprechung der allgemeinen Theorie der fraktionierten Destillation abzuschließen, muß ich noch einige Worte über den Einfluß des Vakuums und der Dampfdestillation auf die Fraktionierung sagen. Beiden Arbeitsweisen — Fraktionierung im Vakuum, bzw. unter Durchleiten von Wasserdampf[2]) — ist der wesentliche Umstand ge-

[1]) Dies allerdings unter der Voraussetzung, daß die Geschwindigkeit der Dampfbildung aus einem Flüssigkeitsgemische auf die Zusammensetzung des Mischdampfes keinen Einfluß hat; ob dieses wirklich zutrifft, scheint noch nicht untersucht worden zu sein.

[2]) Es wird vielleicht nicht unnütz sein zu bemerken, daß man bei niedrig

meinsam, daß die Dampfentwicklung des Gemisches bei niedrigerer Temperatur als unter gewöhnlichem Atmosphärendruck, bzw. ohne Dampfdurchleiten geschieht. Die Frage über den Einfluß der genannten Faktoren auf den Erfolg der Fraktionierung muß daher zu einer einfacheren zugespitzt werden: wie ändert sich die Zusammensetzung des von einem flüssigen Gemisch entwickelten Dampfes mit der Temperatur, bei der die Verdampfung stattfindet. Nur solches Zurückgehen auf den elementaren Vorgang der einfachen Verdampfung kann uns eine sichere Antwort auf die oben gestellte Frage geben, nicht aber Fraktionierungsversuche mit diesem oder jenem Rektifizierapparat. Denn die Leistung dieser hängt, wie wir gesehen haben, von vielen Faktoren ab; mit einem Rektifizierapparat und einem bestimmten Flüssigkeitsgemisch kann man im Vakuum oder mit Wasserdampf bessere Resultate erzielen als unter gewöhnlichen Bedingungen; mit einem anderen Apparat oder einem anderen Gemisch wird man zu diametral entgegengesetztem Resultat gelangen können. Dieses ist auch die Ursache, warum die Untersuchungsergebnisse verschiedener Forscher, die sich mit dieser Frage befaßt und sie auf dem Wege der direkten Rektifizierungsversuche behandelt haben[1]), auseinandergehen.

Die Frage über den Einfluß der Temperatur der Dampfentwicklung auf die Zusammensetzung des Mischdampfes wird theoretisch durch folgende thermodynamische Formel von Margules und Wrewski[2]) beantwortet:

$$\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y} = \frac{L_1 - L_2 + \frac{dQ}{dx}}{RT^2};$$

$y = \frac{n_1}{n_2}$ bedeutet hier das Verhältnis der Molekülzahl (n_1) der einen Substanz zu derjenigen (n_2) der zweiten im Dampfe; L_1 die latente molekulare Verdampfungswärme der ersten, L_2 die der zweiten Substanz; Q die Wärme, die beim Vermischen von x Molekülen der ersten Substanz mit $(1 - x)$ Molekülen der zweiten entwickelt wird. Nun kann diese Wärme beim Vermischen von chemisch nahen Substanzen — und mit solchen haben wir es auf unserem Gebiete zu tun — gleich Null gesetzt werden. Andererseits wissen wir, daß die molekulare Verdampfungswärme in der Reihe homologer Kohlenwasserstoffe und auch in der aufsteigenden Reihe der Erdölfraktionen zunimmt. Bezeichnen wir also mit n_1 die leichter, mit n_2 die schwerer siedende

siedenden Flüssigkeiten, statt Wasserdampf von außen her einzuleiten, flüssiges Wasser in die Destillierblase selbst einfüllen und es hier zusammen mit dem Öl sieden lassen kann.

[1]) So z. B. haben Ubbelohde und Mecklenburg (Engler-Höfers Erdöl, I, 148) beim Fraktionieren eines Gasöls mit und ohne Vakuum wesentlich gleiche Resultate erzielt, Hardy und Richens (Analyst, 1907, 197) konnten dagegen einen günstigen Einfluß des Vakuums beim Fraktionieren eines Gemisches von Citral und Limonen konstatieren. Der Einfluß des Wasserdampfes wurde von Tichwinsky (Mitt. d. Polytechn. zu Kiew 1909) als direkt schädlich, von Golodetz (Zeitschr. f. physikal. Chem. 78, 641) als höchst nützlich befunden.

[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1910, 702.

Substanz (bzw. Erdölfraktion), so muß das Verhältnis $\frac{n_1}{n_2}$ bei steigender Temperatur der Verdampfung abnehmen, bei fallender — also bei der Destillation in Vakuo, bzw. mit Wasserdampf — zunehmen[1]). Mit anderen Worten müssen das Vakuum bzw. die Dampfdestillation an und für sich einen günstigen Einfluß auf die Rektifikation von Erdöldestillaten ausüben. Diesen theoretischen Schluß habe ich für die Dampfdestillation von Leuchtöl auch experimentell bestätigt gefunden[2]). Als nämlich aus einem Leuchtöl ein und derselbe Prozentteil unter Vermeidung jeglicher Dephlegmation einmal ohne, das andere Mal mit Wasserdampf abgetrieben wurde, erwies sich das zweite Destillat leichter und an niedrig siedenden Substanzen reicher als das erste. Ich will aber noch einmal ausdrücklich betonen, daß man aus diesen Resultaten nicht den Schluß ziehen darf, daß eine gegebene Rektifizierkolonne unter Beibehaltung der übrigen Bedingungen in Vakuo oder mit Wasserdampf besser als sonst arbeiten wird. Es müssen vielmehr für jeden einzelnen Fall die Verhältnisse der Wärmeisolation, der Durchlaßfähigkeit der Kolonne usw. untersucht werden.

Um nun zu unserem eigentlichen Gegenstand — Destillation von Erdölen und Erdölprodukten — zurückzukehren, muß ich vor allem darauf hinweisen, daß von einer echten Rektifizierung, mit speziellen Kolonnen u. dgl. Apparaten, nur in der Fabrikation von Benzinen Gebrauch gemacht wird. Bei der Herstellung der übrigen Erdölprodukte wird allerdings aus oben angegebenen Gründen gesucht, die Destillate in möglichst engen Fraktionen aufzufangen. Die Rektifikation aber, die dabei vor sich geht, geschieht auf primitivste Weise und ist daher äußerst mangelhaft.

Wie wir oben gesehen haben, wird eine wirksame Rektifikation durch wiederholtes Aufkochen der Phlegmen bedingt; man kann sagen, daß sie um so vollständiger ist, je länger das Destillat in der Kolonne und — da es von hier aus ununterbrochen in die Blase zurückfließt — je länger es in der letzteren verweilt. Nun aber wissen wir, wie leicht sich die höher siedenden Erdöldestillate durch Erhitzen zersetzen lassen. Der nützliche Effekt der Rektifikation würde daher bei den höheren Erdölprodukten (bei den meisten Erdölen wohl schon bei höheren Kerosinfraktionen) durch den schädlichen Effekt der Hitzezersetzung mehr als aufgehoben werden — und dieses ist der Hauptgrund, weshalb man bei anderen Erdölprodukten als Benzin auf die echte Rektifikation verzichtet. Es bleibt aber noch der — allerdings unvergleich-

---

[1]) Wir finden z. B. folgende Daten in Landoltschen Tabellen für Benzol und Toluol:

Temperatur	Dampfdruck (in mm Hg)	
	C_6H_6	C_7H_8
80,3°	760	294
52,6°	300	104

Das Verhältnis des Dampfdruckes von Toluol zu dem von Benzol ist somit bei 80,3° gleich 0,387, bei 52,6° aber merklich kleiner — 0,347.

[2]) Näheres vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1911.

lich weniger wirksame — Weg der stufenweisen Kondensation übrig, und die sogenannten Dephlegmatoren der Erdöldestillationsanlagen haben eben den Zweck, die Destillatdämpfe, deren Zusammensetzung bei ihrem Austritt aus der Destillierblase sehr inhomogen ist, auf ihrem Wege zum eigentlichen Kühler durch allmähliche Kondensation in mehrere Fraktionen zu scheiden. Diese Kondensate kommen aber nicht in die Blase oder in eine Kolonne zurück und treffen nicht mit frischem Dampf wieder zusammen, sondern werden entsprechenderweise unter sich und mit Kondensaten der Nachbarblasen der Batterie kombiniert und ergeben direkt nur noch chemisch zu raffinierende Fabrikate. So z. B. wird in Baku das gewöhnliche Kerosindestillat aus Fraktionen vom spez. Gew. etwa 0,790 angefangen und bis etwa zum spez. Gew. 0,850 zusammengestellt, durch deren Vermischen man ein Destillat von etwa 0,828 erhält. Ein gewisser Austausch der Bestandteile zwischen den Phlegmen und Frischdampf ist allerdings auch hier ohne Rückkehr der Phlegmen in die Blase möglich, wird zum Teil auch durch entsprechende Konstruktionen der Dephlegmatoren tatsächlich bewerkstelligt. Näher darauf einzugehen halte ich aber hier nicht für angebracht. Auch werde ich mich nur mit dem Hinweis darauf begnügen, daß die Dephlegmatoren der Erdöldestillationsanlagen zum Teil noch die wichtige Aufgabe erfüllen, aus den Destillatdämpfen das vom Wasserdampf in Form von äußerst kleinen, hohlen und leichten Bläschen mitgerissene Rohöl zurückzuhalten und auszuscheiden.

Einen teilweisen Ersatz für die bei den Leuchtöl- und höheren Destillaten undurchführbare Rektifikation hat man in der sogenannten doppelten Destillation gefunden. Ein bei der gewöhnlichen Destillation erhaltenes Öl („primäres" Destillat) wird einer zweiten Destillation unterworfen, wobei man die zuerst übergehenden Fraktionen (sogenannter „Vorlauf") ausscheidet und nur die in mehr oder weniger engen Grenzen destillierende Kernfraktion zu dem eigentlichen „sekundären" Produkt vereinigt; die schwersten Anteile bleiben in der Destillierblase zurück. Man gewinnt natürlich dadurch ein um so mehr homogenes Produkt, in je engeren Grenzen die Fraktionen ausgelesen werden. Sehr interessant ist der Einfluß, den die doppelte Destillation auf die physikalischen Eigenschaften der Öle ausübt. Beim Vermischen zweier oder mehrerer Öle ist das spezifische Gewicht des Gemisches dem arithmetischen Mittelwerte der einzelnen spezifischen Gewichte nahezu gleich; die Zähigkeit und noch mehr der Flammpunkt des Gemisches sind dagegen immer kleiner, als es sich nach der Mischungsregel berechnen läßt. Da nun durch die doppelte Destillation eine größere Homogenität der Destillate erreicht wird, so hat ein sekundäres Destillat bei gleichem spezifischem Gewicht eine größere Zähigkeit und besonders einen höheren Flammpunkt als das primäre; oder, von zwei Ölen mit gleicher Zähigkeit hat das zweimal destillierte ein kleineres spezifisches Gewicht und einen höheren Flammpunkt, als das durch einfache Destillation gewonnene.

Schließlich sei noch bemerkt, daß auch die sogenannte Konzentration der Öle eine Art der fraktionierten Destillation ist. Der Pro-

zeß der Konzentration besteht darin, daß man die flüssigen Fraktionen eines Öles abtreibt, bis der Rest die gewünschte Zähigkeit und Flammpunkt erlangt hat. Auf diese Weise werden in den Vereinigten Staaten aus gewissen asphaltarmen Rohölen sogenannte „reduzierte" Schmieröle gewonnen; in den Vereinigten Staaten, Galizien usw. benutzt man den Konzentrationsprozeß, um Schmieröle aus sogenannten Paraffinölen nach Ausscheidung des Paraffins herzustellen usw.

C. Raffination.

Asphalt- und Harzstoffe, sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltige Verbindungen, die in verschiedenen Mengen in allen Erdölen als Begleiter ihres Hauptbestandteiles — der Kohlenwasserstoffe — auftreten, sowie auch Zersetzungsprodukte, die sich bei der Destillation bilden, — alle diese Körper sind für die weitmeisten Verwendungen der Erdölprodukte nicht indifferent, sondern in mehr oder weniger hohem Grade schädlich. Die Ausscheidung solcher Stoffe bildet den Gegenstand der chemischen Bearbeitung der Erdölprodukte, der sogenannten Raffination. Die Zahl der vorgeschlagenen Raffinationsmethoden ist sehr groß; in der Praxis haben sich nur wenige eingebürgert, und von diesen wenigen hat die weitgrößte Bedeutung und Verbreitung die Reinigung mit Schwefelsäure und Ätznatron gefunden.

1. Schwefelsäurereinigung.

Die Einwirkung der konzentrierten (bzw. rauchenden) Schwefelsäure auf Erdölprodukte stellt einen der kompliziertesten Vorgänge der gesamten chemischen Technik vor. Dieser Umstand macht es begreiflich, daß der Mechanismus der Schwefelsäureraffination, trotzdem der Prozeß selbst schon mehrere Jahrzehnte alt ist, noch sehr unvollständig und nur in gröbsten Zügen aufgeklärt ist. Um das darüber gesammelte Material möglichst systematisch zu sichten, wollen wir vor allem die Schicksale der einzelnen Stoffklassen bei der Schwefelsäureraffination verfolgen.

Die beiden wichtigsten Kohlenwasserstoffreihen der Erdöle — Paraffine und Naphthene — sind in reinem Zustande gegenüber Schwefelsäure sehr resistent und lassen sich bei Temperaturen, bei denen gewöhnlich raffiniert wird, weder von konzentrierter, noch von rauchender Schwefelsäure chemisch angreifen oder in Lösung bringen[1]).

[1]) Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure am Rückflußkühler hat dagegen Worstall (Americ. journ. of chem. 1898, 23, 654) aus n-Hexan, n-Heptan und n-Oktan bis 30—40% entsprechender Sulfosäuren erhalten. Naphthene sollen nach Markownikow (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1892, 141) mit rauchender Schwefelsäure, unter gleichzeitiger Oxydation und Sulfonierung, entsprechende aromatische Sulfosäuren ergeben; da aber diese letzteren nur in kleinen Ausbeuten erhalten wurden, ist es nicht ausgeschlossen, daß sie von den bereits ursprünglich beigemischt gewesenen aromatischen Kohlenwasserstoffen stammten. Vor einiger Zeit (Chemiker-Zeit. 1912, 872) veröffentlichte McKee eine Beobachtung, daß bei sehr starkem Rühren (900 Umdrehungen pro Min.) Paraffinkohlenwasserstoffe (der bei etwa 200° C siedende Teil des „gewöhnlichen", also

Anders aber steht die Sache, wenn diese Kohlenwasserstoffe mit solchen Stoffen zusammen auftreten, die ihrerseits von Schwefelsäure angegriffen oder gelöst werden. Ob unter diesen Umständen Paraffine und Naphthene auch chemische Veränderungen mit erleiden, ist allerdings nicht untersucht worden; wohl aber läßt sich nachweisen, daß sie dabei in nicht unbedeutenden Mengen von Schwefelsäure gelöst werden können. Es spricht dafür folgendes. Nach der Vorschrift der russischen Akzisebehörde wird der sogenannte Asphaltgehalt in den Erdölprodukten in der Weise bestimmt, daß man das Öl in doppeltem Volumen Benzin auflöst und mit 20 Volumprozenten konzentrierter Schwefelsäure schüttelt; die Volumzunahme der Schwefelsäure gilt als Maß für den Asphaltgehalt des Öls. Nun habe ich gefunden, daß manche Ölrückstände bei solcher Bestimmung über 100 % Asphaltgehalt zeigen, daß aber andererseits beim Abdampfen von Benzin aus der mit Säure behandelten Lösung stets viel mehr Öl zurückbleibt, als es nach Abzug der von Schwefelsäure absorbierten Menge „Asphalt" bleiben sollte; so z. B. betrug die Volumabnahme einer Lösung von 50 ccm Ölgoudron in 100 ccm Benzin nach Behandlung mit 10 ccm Schwefelsäure 28 ccm; als nun Benzin aus der Benzinlösung abgetrieben wurde, hinterblieben nicht 22 ccm Öl, sondern 36 ccm; dieses kann nur dadurch erklärt werden, daß Schwefelsäure nicht allein Bestandteile des Ölgoudrons, sondern auch noch 14 ccm Benzin in sich aufgenommen hatte; und in der Tat konnten aus dem Schwefelsäureteer, nach Verdünnen mit Wasser und Neutralisation mit Natronlauge, etwa 14 ccm Benzin abgetrieben werden. Ähnliches findet man, wenn man statt Benzin gereinigtes Kerosin nimmt; für sich aber lassen sich weder Benzin, noch Kerosin (ich spreche von gereinigten Balachanschen, wesentlich aus Paraffinen und Naphthenen bestehenden Produkten) in Schwefelsäure merklich lösen. Im Raffinationsprozeß, wo viel kleinere Mengen Schwefelsäure genommen werden, ist die Mitauflösung der Paraffine und Naphthene natürlich viel schwächer; aber auch hier konnte ich z. B. aus dem sauren Goudron von der Maschinenölreinigung 7,42 %

---

wohl pennsylvanischen, Kerosins) schon bei Zimmertemperatur und mit gewöhnlicher Schwefelsäure unter Bildung von Disulfosäuren teilweise angegriffen werden. Auch Sendtke in Englers Laboratorium gelang es (Engler-Höfers Erdöl I, 232) durch sehr energisches Schütteln Grenzkohlenwasserstoffe, von Pentan an, in gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur aufzulösen. Die Reaktionsfähigkeit der Grenzkohlenwasserstoffe nimmt mit Molekulargewicht sowie mit dem Grade der Molekülverzweigung zu; die ständige Entwicklung dabei von SO_2 weist übrigens darauf, daß wir es hier nicht mit einfacher Auflösung, sondern wenigstens zum Teil mit chemischer Wirkung zu tun haben. Es erscheint mir als möglich, daß die Einwirkung von Schwefelsäure auf Grenzkohlenwasserstoffe und Naphthene bei sehr energischem Umrühren darauf beruht, daß dabei äußerst kleine Öltropfen abgerissen werden, welche eine erhöhte Reaktionsfähigkeit besitzen, wie auch bekanntlich sehr kleinen Tröpfchen ein höherer Dampfdruck zukommt. Unter gewöhnlichen Bedingungen der Fabrikraffination ist das Umrühren und Zerstäuben des Öles kaum so energisch, wie in soeben erwähnten Versuchen, und daher das Reagieren der Grenzkohlenwasserstoffe und Naphthene mit konzentrierter Schwefelsäure nur sehr schwach.

eines reinen, ganz farblosen Öles ausscheiden. Es ist übrigens anzunehmen, daß hierbei nicht eine gewöhnliche Auflösung der Kohlenwasserstoffe in Schwefelsäure, sondern eine Aufnahme des Öles, bzw. des Benzins, durch den halbfesten Säureteer[1]) stattfindet, wobei dieser, als ein kolloidaler Stoff, aufquillt. Das Mitauflösen von an sich in Schwefelsäure unlöslichen Kohlenwasserstoffen findet auch in Gegenwart von Napthensäuren statt, die ihrerseits mit konzentrierter Schwefelsäure in jedem Verhältnis mischbar sind.

Viel leichter als von konzentrierter lassen sich natürlich Grenzkohlenwasserstoffe und Naphthene von rauchender Schwefelsäure, besonders bei erhöhter Temperatur, angreifen. So hat Worstall (Amer. chem. Journ. 1898, 23, 657) von normalem Hexan, Heptan und Oktan mit rauchender Schwefelsäure am Rückflußkühler bis 30 bis 40% entsprechender Sulfosäuren erhalten. Bei der Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf Naphthene, besonders beim Erwärmen, finden gleichzeitig Sulfonierung und Oxydation statt. Markownikow (Berichte 1887, 1853) hat z. B. auf diese Weise (bei 50 bis 60°) aus 5 g Oktonaphthen, nach dessen vollständiger Auflösung, 4 g sulfosaures Barium erhalten, aus welchem, durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf in saurer Lösung, Metaxylol ausgeschieden werden konnte. Eine große Bedeutung hat diese Reaktion bei der Fabrikation von sogenannten „Vaselinölen", „flüssigen Paraffins" u. dgl. nahezu oder vollständig entfärbten Produkte, bei deren Herstellung rauchende Schwefelsäure verwendet werden muß. Sehr reichliche Entwicklung von Schwefeldioxyd bei diesem Prozeß beweist, daß hier Oxydationsreaktionen stattfinden; aus dem sauren Destillat lassen sich dann ziemlich bedeutende Mengen Sulfosäuren ausziehen. Eine Untersuchung dieser Sulfosäuren seitens Schestakoffs und seiner Mitarbeiter (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1913, 664, sowie Privatmitteilung von Schestakoff) zeigte, daß ihnen die allgemeine Formel $C_nH_{2n-12}SO_3$, durchschnittlich $C_{20}H_{27}SO_3H$, zukommt; aus dem Rohgemisch der Säuren ließen sich zwei Fraktionen, entsprechend $C_{17}H_{21}SO_3H$ und $C_{19}H_{25}SO_3H$, ausscheiden. Durch Abspaltung der Schwefelsäure aus dem Gemisch der Sulfosäuren (durch Erhitzen einer 50%igen wässerigen Lösung unter Druck von 25 Atmosphären) ist, nach der Gleichung $RSO_3H + H_2O = RH + SO_4H_2$, ein Kohlenwasserstoffgemisch der allgemeinen Formel C_nH_{2n-12} erhalten worden. Diese Kohlenwasserstoffe reagieren sehr schwach mit Jod (Jodzahl nach Wijs = 6,6), dagegen sehr energisch mit konzentrierten Schwefel- und Salpetersäuren, unter Bildung von Nitroprodukten und von Sulfosäuren, welch letztere mit den Ausgangssulfosäuren identisch sind; dies alles weist auf den aromatischen Charakter der Kohlenwasserstoffe hin, deren nähere Natur noch ihrer Aufklärung harrt.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe werden bekanntlich von konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur selbst in

[1]) Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Erdölprodukte nimmt sie aus diesen verschiedene Bestandteile in sich auf, verdickt sich dabei mehr oder weniger stark und bildet das, was man Säureteer nennt.

reinem Zustande so langsam angegriffen, daß ihre Sulfonierung bei gewöhnlichem Raffinationsprozeß, wenigstens was die niederen Glieder der Gruppe betrifft, nur ganz unbedeutend sein kann. Die Sulfosäuren, die bei der Raffination von Erdöldestillaten mit gemäßigten Mengen konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur — und dies ist ja eben die gewöhnliche Arbeitsweise — entstehen, haben somit höchstwahrscheinlich einen anderen Ursprung, als aus den eigentlichen aromatischen Kohlenwasserstoffen; und in der Tat konnte Hausmann[1]) durch Verschmelzen solcher Sulfosäuren aus galizischem Kerosindestillat mit Ätznatron und Ätzkali keine oder fast keine Phenole erhalten. Auch ist nicht zu vergessen, daß die gewöhnlich als „Sulfosäuren" bezeichneten wasserlöslichen Reaktionsprodukte der gewöhnlichen Schwefelsäure auf Erdöldestillate wohl zum größten Teil aus bald zu besprechenden Ätherschwefelsäuren bestehen.

Ganz anders ist es, wenn man die Erdöldestillate, wie es in vielen speziellen Fällen geschieht, mit rauchender Schwefelsäure oder gar mit solcher Säure bei höherer Temperatur behandelt. Der Säureteer nach solcher Behandlung besteht zum größten Teil aus verschiedenen Sulfosäuren, und in dem Rohgemisch der Sulfosäuren lassen sich viele Säuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe auffinden. Edeleanu und Gané[2]) haben bei der Behandlung verschiedener Fraktionen des Bustenari-Kerosins mit 12% rauchender Schwefelsäure bei 80° Verluste an raffinierten Ölen von 6,23 bis 10,96, durchschnittlich von 7,53%, gefunden. Durch Destillation der Säureteere mit überhitztem Wasserdampf ließen sich dann durchschnittlich 4,6% aromatischer Kohlenwasserstoffe (Xylol, Mesitylen, Pseudokumol, auch Kohlenwasserstoffe unbekannter Struktur, wie $C_{11}H_{16}$, $C_{12}H_{18}$, C_9H_{10}, $C_{11}H_{12}$ und $C_{12}H_{14}$[3]) wiedergewinnen. Der Betrag der aromatischen Kohlenwasserstoffe war in den Teeren der verschiedenen Fraktionen verschieden; aus den Mittelfraktionen ließen sich bis 86% der von Schwefelsäure aufgenommenen Stoffe als aromatische Kohlenwasserstoffe wiedergewinnen, aus der höchsten (258 bis 292°) Fraktion dagegen nur 10,6%, während das übrige, unter reichlicher SO_2-Entwicklung, eine vollständige Zersetzung erlitt. Durch Überführung der Sulfosäuren in Chloride und Sulfamide ließ sich nachweisen, daß im Säureteer auch Disulfosäuren (z. B. m-Xyloldisulfosäure) enthalten waren.

In Gegenwart von Olefinen und ähnlichen ungesättigten Kohlenwasserstoffen vermögen aromatische Kohlenwasserstoffe unter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in Kondensationsreaktionen einzugehen; so haben Kraemer und Spilker (Berichte 1890, 3069) gefunden, daß Xylol (ebenso auch Toluol usw.) mit Styrol die Verbindung $C_5H_5CH_2CH_2CH_2C_6H_4CH_3$ bildet; Brochet (Bul. Soc. Chim. 1893, 137) hat aus Benzol und Hexylen in Gegenwart von 10% konzentrierter Schwefelsäure, mit Ausbeute von 50%, das Produkt

[1]) Petroleum 6, 2301; auch Pilat und Starkel, ibid. 2177.
[2]) Monit. roum. 1908, 493.
[3]) Ein Teil dieser Kohlenwasserstoffe mag auch aus entsprechenden Naphthenen durch Oxydation während der Säurebehandlung entstanden sein.

$$C_6H_5CH<\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}$$

erhalten usw.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind wohl diejenigen, die beim Raffinationsprozeß von der Schwefelsäure am meisten angegriffen werden. Vor allem kommen hier zwei Wirkungen in Betracht: 1. Bildung von Ätherschwefelsäuren, bzw. von neutralen Schwefelsäureestern, durch Anlagerung der Schwefelsäure an Doppelbindungen und 2. Polymerisation. Höchstwahrscheinlich sind es auch vorzugsweise die ungesättigten Verbindungen, die der oxydativen Wirkung der Schwefelsäure am leichtesten anheimfallen. Was die Bildung von Ätherschwefelsäuren und Schwefelsäureestern betrifft, so geschieht sie nach den bekannten Schemata:

1. $$>C=C<+H_2SO_4=>CH-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O\cdot SO_3H;$$

2. $$2>C=C<+H_2SO_4=SO_2\begin{matrix}\diagup O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CH\\ \diagdown O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CH\end{matrix}$$

Die Ätherschwefelsäuren und neutrale Schwefelsäureester sind bekanntlich wenig beständig und zerfallen beim Kochen mit Wasser in betr. Alkohole und Schwefelsäure. Solchen Zerfall hat Markownikow bei der Untersuchung eines Säureteers konstatiert, der aus der Fraktion 220 bis 230° des Balachanschen Erdöls erhalten wurde; nach Versetzen des Säureteers mit großem Überschuß von Wasser ließ sich beim Destillieren mit Wasserdampf ein gelbliches, in Wasser unlösliches, in Alkohol leicht lösliches, stark nach Kampfer riechendes Öl abtreiben; das Öl bestand aus 81,78% C, 11,36% H und 6,86% O, was ziemlich nahe der Formel $C_{15}H_{24}O$ entspricht, und wurde von Markownikow als ein tertiärer Alkohol aufgefaßt[1]). Die Ätherschwefelsäuren und neutrale Ester gehen zum größten Teil in den Säureteer über, ein kleiner Bruchteil aber bleibt im raffinierten Öl gelöst und wird darin so hartnäckig zurückgehalten, daß selbst sehr gut raffinierte und mit Natronlauge wiederholt ausgewaschene Öle von diesen Säuren, bzw. Estern, nicht frei sind. Die Anwesenheit dieser Verbindungen in raffinierten Kerosinen wurde zum erstenmal von F. Heußler und M. Dennstedt[2]) durch Erwärmen mit Anilin nachgewiesen; es findet dabei Abspaltung von Schwefelsäure in Form von Anilinsulfat statt. Der Gehalt an Schwefelsäurederivaten in raffinierten Erdölprodukten steigt mit dem Molekulargewicht der letzteren; es wurden z. B. in gut raffinierten Produkten der Firma Nobel folgende relative Mengen dieser Verbindungen (in SO_3 ausgedrückt) gefunden:

---

[1]) Nach Tichwinsky (J. 1910, 721) entstehen bei der Behandlung des Säureteers mit Wasserdampf auch Ketone.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 264.

Kerosin	0,0068%
Maschinenöl	0,0216%
Zylinderöl	0,0288%

Besonders groß aber ist der Gehalt an Schwefelsäureestern in den raffinierten Produkten der Krakingdestillation, da gekrakte Destillate, wie wir gesehen haben, an Olefinen und anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen sehr reich sind. In amerikanischen gekrakten Kerosinen konnte daher seinerzeit Vohl[1]) bis 3,1% Schwefelsäure (höchstwahrscheinlich in Form von Estern) nachweisen.

Neben sauren und neutralen Schwefelsäureestern können, wie es scheint, Olefine mit Schwefelsäure auch noch andere Produkte bilden. Bei der Destillation der Benzinfraktion 55—65° mit Schwefelsäure hat Boettger (Zeitschr. f. Chemie, 1866, II, 210) im abdestillierten Benzin nach 15tägigem Stehen zahlreiche asbestförmige Kristalle gefunden, welche die Zusammensetzung $C_5H_{10}SO_3$ besaßen, in Wasser und Alkohol unlöslich, in Benzin löslich waren; bereits unter 100° fing die Zersetzung dieser Verbindung an, bei höherer Temperatur wurde SO_2 entwickelt. Ähnliche Kristalle habe ich einmal beim Verdunsten eines Benzins aus Ferganaerdöl erhalten; ihre Menge reichte leider für eine nähere Untersuchung nicht aus.

Die polymerisierende Wirkung der Schwefelsäure auf ungesättigte Erdölkohlenwasserstoffe muß schon aus dem allgemeinen Verhalten der ungesättigten Verbindungen gegenüber Schwefelsäure gefolgert werden. Als Indizien für solche Wirkung können auch einzelne Beobachtungen über Veränderungen der spezifischen Gewichte der Erdöldestillate bei Einwirkung von Schwefelsäure betrachtet werden; so z. B. fand Markownikow, daß das spezifische Gewicht eines Destillates nach längerem Mischen mit Schwefelsäure von 0,7950 auf 0,7960 stieg; eine ähnliche Beobachtung machte Lissenko[2]) an einem Kerosin, das über Nacht in Berührung mit Schwefelsäure gestanden hat. Da Schwefelsäure bei der Einwirkung auf Erdölprodukte hauptsächlich die schwereren Bestandteile in sich aufnimmt, so ist die einzige Erklärung für solche Zunahme des spezifischen Gewichtes die, daß eine Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, unter Bildung von schwereren, in Öl löslichen Körpern, stattgefunden hat. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, daß man bei der Raffination der durch Kraking erhaltenen, also an ungesättigten Kohlenwasserstoffen reichen Kerosine eine ganz bedeutende Zunahme des spezifischen Gewichts (z. B. von 0,815 auf 0,820) beobachtet hat[3]).

Neuerdings haben Brooks und Humphrey[4]) der Einwirkung von SO_4H_2 auf einzelne Olefine eine eingehende Untersuchung gewidmet. Reine Monoolefine — bis $C_{24}H_{48}$ hinauf — scheiden mit konz. SO_4H_2 bei 15° kein Teer ab, sondern bilden nur Ester, bzw. Estersäuren, Alkohole und Polymerisationsprodukte. Die Bildung von Alkoholen

[1]) Dinglers Journ. 1875, 216, 47. [2]) Trudi Bakuer Tech. Ges. 1895, Nr. 1.
[3]) Semjenow, Technitscheski Sbornik 1893, 169. Ich habe auch nach Behandlung mancher Rückstände mit Schwefelsäure eine Zunahme von Viskosität feststellen können. [4]) Journ. amer. chem. Soc. 1918, 40, 622.

kann — falls nicht allzuhoch konzentrierte (z. B. 85%ige) Säure verwendet wird — auch direkt, ohne Ester-Zwischenstufe, vor sich gehen; die Alkohole gehen dabei in die Säureschicht über, so daß es den Anschein hat, als ob Säure das Olefin zum Teil auflöse; bei längerem Stehen beteiligen sich die Alkohole an dem Polymerisationsprozeß, so daß ihre Menge abnimmt. Die Polymerisationsprodukte reiner Olefine enthalten keine Ringe, sind noch ungesättigt, aber gegen Schwefelsäure viel beständiger als ihre Mutterstoffe; auch gehen sie nur wenig in die Säureschicht über, sondern bleiben zum größten Teil im Öl zurück[1]). Die Menge der gebildeten neutralen Ester nimmt mit der Menge von Schwefelsäure ab; sie lösen sich zum größten Teil im Öl auf, und da sie sich beim Stehen langsam zersetzen, dunkeln solche Öle allmählich nach, unter Abscheidung von etwas Säure und Harz. Die durch Kraking gewonnenen Benzine und Leuchtöle müssen daher nach der Säurereinigung redestilliert werden, wobei Ester sich unter Ausscheidung von Kohle und Bildung von SO_2 zersetzen; auch werden durch solche Redestillation die hochsiedenden Polymerisate ausgeschieden[2]). Mit dem Molekulargewicht der Olefine nimmt ihre Neigung zur Bildung von Alkoholen und Estern ab, die zur Polymerisation zu. Was die Diolefine betrifft, so halten es Brooks und Humphrey für wahrscheinlich, daß sie an der Bildung von Säureteer beteiligt sind.

Zaloziecki[3]) schreibt der polymerisierenden Wirkung der Schwefelsäure eine große Bedeutung für die sogenannte „Vorreinigung" des Eidols zu; nach seiner Meinung soll nämlich die Behandlung des Rohöls mit Schwefelsäure vor der Destillation für die Schmierölgewinnung sehr nützlich sein, weil „ein ansehnlicher Teil der sonst zu Schmierzwecken untauglichen Produkten in schwerere viskose Produkte durch Polymerisation übergeführt wird und ebenso zweifellos ein Teil der ursprünglich als leichtere Schmieröldestillate erhaltenen Kohlenwasserstoffe eine Kondensation in demselben Sinne erfährt"; durch Säurebehandlung der Rohöle soll man somit bei der Destillation mehr Maschinen- und Zylinderöle auf Kosten der leichteren Solaröle erhalten. Diese Ansicht will Zaloziecki durch folgende Versuche stützen: es wurden einerseits ursprüngliche, andererseits mit gleichem Volumen konzentrierter Schwefelsäure vorbehandelte Rohöle im Englerschen Kolben fraktioniert und die bis 300° übergehenden Fraktionen gesammelt; es erwies sich nun, daß die Mengen dieser Fraktionen fast in allen mit Säure behandelten Rohölen kleiner ausfielen, als es dem Gehalt an diesen Fraktionen in den ursprünglichen Rohölen entsprach; so z. B. destillierten aus dem Balachany-Rohöl bis 300° 35% über, die Abnahme bei der Schwefelsäurebehandlung war 26,2%; der Gehalt

---

[1]) So z. B. wurden bei Behandlung von reinem $C_{12}H_{24}$ mit 85%iger Schwefelsäure nur 4,4% des Kohlenwasserstoffes von der Säure aufgenommen, aber der Kohlenwasserstoff wurde dabei fast ganz polymerisiert.

[2]) So z. B. hinterblieben bei solcher, nach der Reinigung erfolgter Redestillation aus einem ursprünglich bis 150° siedenden Gasolin 15—30% Rückstand über 260°. [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 590.

an bis 300° siedenden Fraktionen im gereinigten Rohöl sollte somit $\frac{35}{0{,}738} = 46{,}95\%$ betragen, es wurden aber nur 37,37% erhalten; die fehlenden 9,58% haben eben nach Zalozieckis Meinung eine Polymerisation zu höher siedenden Verbindungen erfahren. Ähnliche Resultate wurden auch mit mehreren anderen Rohölen erhalten. Diese Versuche sind gewiß sehr interessant, und es ist zu bedauern, daß sie nicht weiter verfolgt und vertieft wurden; gegen Zalozieckis Schlußfolgerungen läßt sich allerdings manches einwenden. Vor allem sind auch in den bis 300° siedenden Fraktionen des ursprünglichen Rohöls ungesättigte u. dgl. Bestandteile enthalten, die von konzentrierter Schwefelsäure angegriffen und ganz weggelöst werden; dann nimmt der Säureteer, wie oben gezeigt wurde, auch leichtsiedende Paraffine und Naphthene in ziemlich großen Mengen unverändert in sich auf; schließlich läßt sich in den bis 300° ohne Zersetzung abdestillierten Erdöldestillaten eine so weitgehende Polymerisation, wie es den Zalozieckischen Resultaten entsprechen würde, auch im entfernten nicht nachweisen.

Die Wirkung der Schwefelsäure auf Harz- und Asphaltstoffe der Erdöle wird auf zweierlei Weise gedeutet. Nach einer — wohl der verbreitetsten — Annahme ist die Reaktion polymerisierender Natur; nach der anderen soll man es hier nicht mit gewöhnlicher chemischer, sondern mit physikalisch-chemischer Wirkung der Ausflockung von kolloid gelösten Stoffen, bzw. deren Adsorption durch Schwefelsäure, zu tun haben. Diese letztere Ansicht ist eingehend von F. Schulz[1]) verteidigt worden. Als Hauptstütze für die Adsorptionstheorie führt Schulz den Umstand an, daß die Abnahme des Asphaltgehalts eines von ihm untersuchten galizischen Kerosindestillates bei Behandlung mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure nach einer Gleichung:

$$C_p = 0{,}0267\ C_s^{0{,}408}$$

vor sich ging (C_p bedeutet hier die Konzentration der Asphaltstoffe im Kerosin, C_s in der Säure; der relative Gehalt an Asphaltstoffen im Destillat nach Reinigung mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure wurde kolorimetrisch ermittelt, in der Annahme, daß die Konzentration der Asphaltstoffe dem Färbungsgrad des Destillats direkt proportional ist). Da diese Gleichung mit der sogenannten Adsorptionsisotherme[2]) zusammenfällt, glaubt Schulz daraus schließen zu müssen, daß auch die Wirkung der Schwefelsäure auf Asphaltstoffe der Erdöle einen Adsorptionsvorgang vorstellt, bei dem die Oberflächenwirkungen den entscheidenden Einfluß haben. Dafür soll auch der Umstand sprechen, daß „die Raffination der Mineralöle mit Schwefelsäure zu einem Gleichgewichtszustand führt, der nach beiden Richtungen hin verschiebbar ist. Das Destillat, das bereits einmal raffiniert wurde, kann durch die Behandlung mit einer neuen Menge Schwefelsäure wiederum von den vorhandenen kolloid gelösten Asphaltstoffen teilweise befreit werden.

[1]) Petroleum 5, Nr. 4 und 8.
[2]) Über die Adsorptionsisotherme vgl. weiter im Kapitel über die Adsorption.

Ebenfalls kann die Schwefelsäure, die beim Schütteln mit einer Probe von Destillat aus diesem keine Asphaltstoffe mehr aufnimmt, beim Vermischen mit einer neuen Probe desselben Destillates immer neue und neue Mengen der Kolloide aufnehmen. . . . Verdünnt man die mit Asphaltstoffen beladene, mit dem Destillat im Gleichgewicht stehende Säure mit Wasser, so löst sich ein Teil der Asphaltstoffe im Destillate zurück, bis das der neuen Konzentration der Säure entsprechende Gleichgewicht eintritt".

Diesen Ausführungen Schulzs muß folgendes entgegengehalten werden. Die Tatsache, daß ein mit bestimmter Menge Schwefelsäure behandeltes Destillat bei Einwirkung neuer Portionen frischer Säure weiter gereinigt wird, sowie daß der Säureteer von der Reinigung eines Destillates beim Zusammenbringen mit frischen Portionen desselben Destillates neue Mengen Asphalt in sich aufnimmt, ist kein Beweis für den Adsorptionscharakter der Reaktion, da diese Erscheinungen sowohl bei einfacher Lösungsverteilung der Asphalte zwischen Destillat und Säure, wie auch bei einer chemischen Wirkung der Säure auf Asphalte sich zeigen müßten, bzw. könnten. Die Beobachtung von Schulz, daß der Säureteer beim Verdünnen mit Wasser und Schütteln mit dem Destillat, aus dem er stammt, an diesen einen Teil der aufgenommenen Asphalte wieder abgibt, so daß derselbe Reinigungseffekt sich einstellt, der der neuen Konzentration der Säure von vornherein entsprechen würde, ist gewiß sehr interessant, ist aber erstens wiederum kein Beweis für die Adsorptionswirkung, und bedarf andererseits weiterer Prüfung und Bestätigung; an russischen Kerosin- und Solaröl-Destillaten konnte ich eine derartige Erscheinung nicht beobachten; vielmehr war die Farbe eines Destillates nach der einfachen Behandlung mit 80%iger Schwefelsäure jedesmal heller, als nach der Reinigung mit der entsprechenden Menge 95%iger Säure, entsprechendem Verdünnen des Säureteers mit Wasser und Schütteln des Destillates mit dem verdünnten Teer. Was schließlich die Schulzsche Gleichung betrifft, so kann auch diese für die Erkenntnis des Wesens des Säurereinigungsprozesses nicht als ausschlaggebend betrachtet werden; sie müßte z. B. auch für den Fall gelten, daß es sich um eine einfache Lösungsverteilung des Asphalts zwischen Destillat und Säure, unter Verdoppelung der Asphaltmoleküle in der Säurelösung, handeln würde; auch ist die Gültigkeit der Gleichung nur an einem Destillat geprüft worden, was für die Entscheidung der Frage doch kaum ausreicht.

Wenn somit die Adsorptionstheorie in Schulzs Versuchen keine stichhaltende Beweise für sich finden kann, so spricht eine Reihe Tatsachen direkt gegen sie und für wesentlich chemische Natur des Raffinationsvorganges. Vor allem der hohe Gehalt des aus dem Säureteer isolierten Goudrons[1]) an Schwefel; in dieser Richtung sind die von Condrea[2]) mitgeteilten Zahlen sehr lehrreich; bei der Säurebehand-

[1]) Als Säuregoudron bezeichnet man den organischen Teil des Säureteers, der sich beim Verdünnen des letzteren mit Wasser ausscheidet und von Schwefelsäure ausgewaschen worden ist. [2]) Rev. pétr. 1911, 61.

lung von drei rumänischen schwefelarmen Destillaten (vom spez. Gewicht 0,8225; 0,8655 und 0,9152) erhielt er 0,72%, bzw. 1,07% und 13,33% Säureteer mit 12,35%, bzw. 17,80% und 26,5% Goudrongehalt; der Schwefelgehalt dieser Goudrone war 6,75%, bzw. 8,95% und 9,00%; zieht man aber den Schwefelgehalt der Destillate vor und nach der Säurebehandlung in Betracht (vor der Raffination: 0,0022; 0,0032 und 0,0041% S; nach der Raffination: 0,0012; 0,0014 und 0,0020%) und macht selbst die gewiß übertriebene Annahme, daß die ganze aus den Destillaten durch Säure weggeschaffte Menge Schwefel sich in Goudronen konzentriert hat, so könnte diese nur 1,12%, bzw. 0,95 und 0,06% Schwefel enthalten. Die Goudrone können somit unmöglich aus den Asphaltstoffen der Rohdestillate durch einfache Adsorption entstanden sein, sondern stellen Produkte der chemischen Wechselwirkung zwischen Asphaltstoffen[1]) und Säure vor, wobei der Schwefel der letzteren von den organischen Molekülen aufgenommen wurde.

Der wesentlich chemische Charakter der Einwirkung von Schwefelsäure auf Asphaltstoffe wird weiter durch bedeutende Abnahme der freien Säure während des Raffinationsprozesses bewiesen. Bei der üblichen Arbeitsweise, wo man zur Erzielung eines guten Raffinationseffektes gezwungen ist, relativ große Mengen Säure zu nehmen, bleibt allerdings ein großer Teil dieser chemisch unverändert und dient zum Binden des durch chemische Vorgänge der Sulfonierung, Oxydation und Polymerisation freiwerdenden Wassers, sowie zum Auflösen der Polymerisations- u. dgl. Produkte. Immerhin läßt sich z. B. aus den Betriebsdaten der Nobelschen Fabrik berechnen, daß bei der Raffination von Kerosin (mit etwa 0,35% SO_4H_2) etwa 25%, bei der Raffination von Maschinenöl (mit etwa 3% SO_4H_2) etwa 45% der in Arbeit genommenen Schwefelsäure als solche verschwinden, d. h. sich chemisch betätigen. Nimmt man aber weniger Säure, so findet man, daß dieser chemisch tätige Anteil noch bedeutend größer ist. So z. B. habe ich bei der Behandlung von Maschinenöldestillat mit 0,0915% Schwefelsäure (94,0%ig) gefunden, daß nur 17,1% derselben unverändert geblieben waren, also 82,9% an verschiedenen, rein chemischen Reaktionen teilgenommen haben. Natürlich hängt der Grad der chemischen Ausnutzung der Schwefelsäure nicht nur von ihrer Menge, sondern auch vom Gehalt des behandelten Öles an Asphalt- u. dgl. reaktionsfähigen Stoffen ab; so z. B. habe ich nach der Behandlung eines Ölgoudrons mit 10% Schwefelsäure nur 30,7% dieser in freier Form wiederfinden können, das übrige hat sich chemisch betätigt.

Auch die Entwicklung der Schwefligsäure während des Raffinationsprozesses beweist, daß dabei rein chemische oxydative Reaktionen stattfinden. Bei manchen Ölen kann diese Entwicklung einen recht hohen Betrag erreichen; so z. B. fand Condrea bei der Behandlung eines Bustenari-Kerosindestillats mit 2% Schwefelsäure (97,5%

[1]) Höchstwahrscheinlich sind an dieser Bildung von schwefelhaltigen Goudronen auch hochmolekulare ungesättigte Kohlenwasserstoffe beteiligt.

SO_4H_2) bei 15° C und Luftmischung etwa 0,4 g SO_2 pro 1 Liter Öl. Bei der Raffination anderer, z. B. russischer, Öle ist allerdings die Bildung von Schwefligsäure bedeutend schwächer.

Dieselben Einwände, wie gegen die Adsorptionshypothese, lassen sich auch gegen die z. B. von Ubbelohde[1]) ausgesprochene Annahme richten, daß die Wirkung der Schwefelsäure auf Asphaltstoffe der Erdöle in der Ausflockung der kolloidal gelösten Teilchen bestehe. Mit dieser Annahme sind noch einige weitere Tatsachen schwer vereinbar, so z. B. der große Einfluß der Menge und der Konzentration der Säure auf den Reaktionsverlauf. Auch habe ich beobachtet, daß, wenn man ein asphaltreiches Rohprodukt mit kleinen Mengen konzentrierter Schwefelsäure behandelt, nahezu gar keine Ausscheidung von Säureteer stattfindet, sondern umgekehrt die Säure vom Öl sich auflösen läßt. So z. B. wurden 100 g neutralen Ölgoudrons, mit gleichem Volumen Benzin verdünnt, bei gewöhnlicher Temperatur mit 2,36 g Schwefelsäure 1,84 (= etwa 2,24 g SO_4H_2) behandelt und über Nacht stehen gelassen; es zeigte sich nun nach dieser Zeit nur eine ganz unbedeutende Ausscheidung, während der Säuregrad des ganz klaren Öles einem Gehalte von 2,03 g SO_4H_2 entsprach. Nach Ausschütteln des Öles mit heißem Wasser ließen sich 1,29 g SO_4H_2 als Bariumsulfat ausfällen; dieser Teil der Schwefelsäure war also vom Öl in Form von lockeren Estern aufgenommen, während der Rest entweder echte Sulfosäuren oder beständigere Ätherschwefelsäuren gebildet hat. Von einer Ausflockung konnte aber hier natürlich keine Rede sein.

Der wesentlich chemische Charakter der Wirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Asphaltstoffe und hochmolekulare ungesättigte Verbindungen der Erdöle kann somit als bewiesen betrachtet werden. Es stellt sich nun die Frage auf, welcher Art diese chemische Wechselwirkung ist. Im allgemeinen wird sie als Polymerisation bezeichnet; da man aber sonst unter dieser Bezeichnung solche Reaktionen versteht, bei denen nur eine Verschmelzung von zwei oder mehreren Molekülen einer Substanz zu größeren Molekülen stattfindet, in unserem Falle dagegen die Asphaltmoleküle auch noch Schwefel in sich aufnehmen, so ist die übliche Bezeichnung jedenfalls nicht korrekt. Eine bedeutende Zunahme des mittleren Molekulargewichtes scheint allerdings bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Asphaltstoffe stattzufinden; so z. B. hatte ein von Condrea aus einem rumänischen Destillat mittels Hydrosilikat in Menge von 0,035% ausgezogener Asphalt ein mittleres Molekulargewicht 345,5; das Molekulargewicht des aus demselben Destillat stammenden, aus dem Säureteer isolierten Goudrons war dagegen 495,3, obwohl die Menge dieses Goudrons (0,157%) bedeutend größer war als die des ersten Asphalts, und an seiner Bildung somit höchstwahrscheinlich auch noch weniger hochmolekulare Stoffe teilgenommen haben.

Eine Aufklärung der bei der Säureraffination stattfindenden Umwandlungen der Harz- und Asphaltstoffe ist nur aus der Untersuchung

[1]) Petroleum 4, 1395.

der Wirkungsweise der Schwefelsäure auf diese Stoffe in „reinem" Zustande zu erwarten. Wir verfügen in dieser Richtung nur über folgende Resultate einer Arbeit Marcussons[1]). Asphaltene werden durch Schwefelsäure aus einer Lösung in Benzol oder Paraffinöl bei gewöhnlicher Temperatur nahezu quantitativ gefällt. Nach Auswaschen und Trocknen erweist sich die Fällung in Benzol auch in Wärme fast unlöslich, löst sich aber in Pyridin auf und wird dann auf Zusatz von Wasser nicht wieder gefällt (während die ursprünglichen Asphaltene aus ihrer Pyridinlösung mit Wasser sofort ausgeschieden werden); beim Zusatz von Kochsalz u. dgl. zu solcher Lösung tritt Koagulation (aber keine Salzbildung!) ein. Der Schwefelgehalt des mit Säure erhaltenen Niederschlages ist bedeutend größer, als der der ursprünglichen Asphaltene: 7 gegenüber 4,2%. Beim Erhitzen mit Salzsäure, auch ohne Druck, wird Schwefelsäure frei. Marcusson nimmt an, daß in den hier in Frage stehenden Verbindungen Schwefelsäure an S- bzw. O-Atome oxoniumartig gebunden ist; dem widerspricht aber sein Befund, wonach diese Verbindungen sowohl in wässerigen wie auch in alkoholischen Alkalien unlöslich sind. Ähnlich, wie Asphaltene, verhalten sich gegenüber Schwefelsäure auch die Harzstoffe.

Wenn jedoch die Hauptrolle in der Wirkung der Schwefelsäure auf Harze u. dgl. Ölbestandteile rein chemischen Reaktionen zufällt, so werden die letzteren auch von einigen physikalisch-chemischen Prozessen begleitet. Auf einen solchen Prozeß, nämlich die Aufnahme von Kohlenwasserstoffen durch das saure Goudron, wurde schon oben aufmerksam gemacht. Umgekehrt können manchmal ziemlich bedeutende Mengen Schwefelsäure sich in dem mit Säure behandelten Erdölprodukt auflösen. Diese Erscheinung wurde von mir eingehend in einem konkreten Fall untersucht, nämlich bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf eine Benzinlösung des sogenannten Viskosins[2]). In diesem Fall wird kein echter saurer Teer gebildet, und das genommene Säurevolumen wird nicht durch aufgelöste organische Stoffe vergrößert; im Gegenteil, ein großer Teil der Säure geht in die Viskosinbenzinlösung über, so daß das Volumen der Säure sich bedeutend verkleinert (bis 20 und mehr Prozent). Beim Aufbewahren einer sauren Viskosinbenzinlösung in geschlossenen Gläsern scheidet sich zwar ein Teil der gelösten Schwefelsäure wieder aus, aber nur sehr langsam, so daß z. B. nach Verlauf von 7 Tagen der Säuregehalt in der Lösung von 1,88% nur auf 1,34% gefallen war. Solche Langsamkeit der Ausscheidung ist um so merkwürdiger, als z. B. aus dem schweren Kerosin (sogenanntes Pyronapht) die Schwefelsäure sich sehr rasch absetzt: nach starkem Schütteln und nachfolgendem einstündigen Abstehen behielt das Pyronapht nur 0,037% H_2SO_4; und dennoch waren die physikalischen Bedingungen für das Absetzen der Säure in der Viskosinbenzinlösung günstiger als in dem Pyronapht: das spezifische Gewicht und die Viskosität der ersteren waren niedriger (0,800 und $E^{\circ}_{20} = 1{,}30$)

---

[1]) Petroleum XII, 1149. [2]) Unter der Benennung „Viskosine', hatte die Gesellschaft Gebr. Nobel gereinigte Ölgoudrone in den Handel gebracht.

als des zweiten (0,861 und $E^{\circ}_{20} = 1{,}56$). Augenscheinlich wurde die Säure in der Viskosinbenzinlösung dank den harzigen Stoffen des Viskosins zurückgehalten; beim Pyronapht aber fehlen diese Stoffe beinahe gänzlich. Interessant verhält sich auch die saure Viskosinbenzinlösung beim Zentrifugieren: 200 ccm dieser Lösung, am zweiten Tage nach dem Schütteln mit Schwefelsäure, haben nach einstündigem Zentrifugieren 0,58 g Säure ausgeschieden, nach der zweiten Stunde nur noch 0,05 g. Nachdem die Lösung von dieser ausgeschiedenen Säure abgegossen und wieder während zwei Tage in einem geschlossenen Kolben abgestellt worden war, wurde sie noch einmal dem Zentrifugieren unterworfen: es schieden sich nun wiederum 0,43 g Säure aus. Somit geht in der sauren Viskosinbenzinlösung beim Aufbewahren, neben der Ausscheidung eines Teiles der Säure, noch irgendeine andere Veränderung mit dem anderen Teil der Säure vor sich, was erst ihre Ausscheidung in der Zentrifuge möglich macht.

Für die Erklärung dieser Erscheinung sind zwei Annahmen möglich: 1. die Schwefelsäure geht beim Schütteln mit Viskosinbenzinlösung (aber nur in geringem Grade mit harzarmen Pyronapht) in den Zustand außerordentlicher Zerstäubung über und scheidet sich in dem Maße wieder aus, als diese kleinsten Teilchen wieder zu größeren zusammentreten; oder 2. die Säure bildet mit den harzartigen u. dgl. Bestandteilen des Viskosins unbeständige Verbindungen, die nicht nur durch kaltes Wasser sofort und vollständig zersetzt werden, sondern langsam von sich selbst zerfallen. Folgende Tatsachen sprechen für die zweite Annahme. Wenn man zu einer Viskosinbenzinlösung einen genügenden Überschuß Petroläther hinzugießt, so scheiden sich sofort große Mengen schwarzer Flocken aus, die sich schnell zu einer kompakten, dicken Masse zusammenballen und das Aussehen des gewöhnlichen sauren Teers haben [1]). Wird aber dieselbe Viskosinbenzinlösung mit Wasser von der Säure vorher ausgewaschen, so ergibt sogar ein großer Überschuß an Petroläther gar keinen Niederschlag; das durch den Äther zusammen mit der Säure ausgeschiedene Harz ist somit an und für sich im Petroläther löslich. Schließlich, behandelt man mit Petroläther saure Lösungen, welche einige Zeit gestanden und einen Teil der gelösten Säure bereits ausgeschieden haben, so ist der Teerniederschlag um so ärmer, je mehr Säure ausgeschieden, d. h. je weniger in der Lösung geblieben ist. Dies alles zusammengenommen berechtigt, wie mir scheint, zur folgenden Annahme. Die Hauptmasse der Schwefelsäure, welche in die Lösung tritt, bildet hier irgendwelche höchst unbeständige Verbindungen, die durch den Überschuß von Petroläther niedergeschlagen und durch kaltes Wasser sofort zersetzt werden. Ein kleiner Teil der Säure, schon in frischer,

[1]) Sehr interessant ist es, daß ebensolche Teerniederschläge in verschiedenen Mengen erhalten werden, wenn man zu der sauren Viskosinbenzinlösung irgendein schweres Öl, angefangen von Kerosin, hinzufügt; somit wird das saure Goudron nur von engen Benzinfraktionen in der Lösung zurückgehalten, aber sowohl durch die leichteren wie durch die schwereren Fraktionen gefällt.

eben gut abgestandener Viskosinbenzinlösung, befindet sich in freiem Zustande, fein zerstäubt und kann durch Zentrifugieren abgeschieden werden. Bei längerem Stehen der sauren Lösung findet eine langsame Zersetzung der eben erwähnten unbeständigen Verbindungen statt; deshalb kommen einerseits neue Mengen freier Säure zum Vorschein, welche sich teilweise von selbst absetzen, teilweise durch Zentrifugieren ausgeschieden werden können; andererseits verringert sich die Menge des Teers, welches sich durch Petroläther niederschlagen läßt. Letzterer Umstand, d. h. der spontane Zerfall der Verbindung in demselben Medium, in dem sie sich gebildet hat, und ohne jegliche Einwirkung von außen, spricht dafür, daß die Verbindungen, von welchen hier die Rede ist, nicht zu rein chemischen gerechnet werden können. Eine gewisse Analogie zur Bildung dieser Verbindungen kann man in solchen physikalisch-chemischen Prozessen erblicken, wie z. B. Bildung und Rückzerfall der Kolloidkomplexe in Lösungen u. dgl., wo als wirkende Faktoren nicht chemische Affinität, sondern teils mechanische, teils physikalisch-chemische Kräfte auftreten. Wir haben es auch in unserem Falle, wie es scheint, mit physikalisch-chemischen, unbeständigen, den stöchiometrischen Regelmäßigkeiten nicht unterworfenen Verbindungen von Schwefelsäure mit Harzstoffen u. dgl. zu tun[1]).

Ähnliche Verbindungen bilden sich natürlich auch im Reinigungsprozeß bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf andere Erdölprodukte; deshalb enthält sogar ein gut abgestandenes „saures" Öl nicht nur Sulfo- und Äthersäuren, sondern auch eine größere oder kleinere Menge „freier" Schwefelsäure, die mit Harzstoffen nur durch schwache physikalisch-chemische Anziehungskraft verbunden ist; so z. B. fand ich in einem mit Schwefelsäure bearbeiteten Maschinenöldestillat 0,020% Schwefelsäure, die durch Wasser in freiem Zustande extrahiert werden konnte.

Sauerstoffverbindungen — Naphthensäuren und phenolartige Körper, die sich an und für sich von Schwefelsäure sehr leicht aufnehmen lassen, werden beim Raffinieren der Erdölprodukte — da sie darin nur in kleinen Mengen enthalten sind — verhältnismäßig wenig angegriffen; ein kleiner Teil von Naphthensäuren geht, wie es scheint, ohne chemische Veränderung in den Säureteer über; ein anderer Teil und Phenole werden wahrscheinlich dabei sulfoniert[2]). Aus dem Säure-

[1]) Mit ähnlichen Verbindungen haben wir es, allem Anscheine nach, auch in den sich beim Raffinieren der Naphthaprodukte ausscheidenden sauren Teeren zu tun. Tatsächlich sind diese Teere in Benzin beinahe unlöslich; wenn man aber die sich in ihnen befindliche Schwefelsäure ausgewaschen hat, so läßt sich der organische harzige Rückstand nach dem Trocknen beinahe vollständig im Benzin lösen. Energischere Lösungsmittel als Benzin, z. B. Xylol, extrahieren und lösen harzige Bestandteile schon aus saurem, nicht ausgewaschenem Teer in sich auf; d. h. die Bindung der Harze durch Schwefelsäure ist so schwach, daß sie nicht nur durch die Affinität zwischen Säure und Wasser, sondern zum Teil schon durch viel schwächere Affinität zwischen Harz und Xylol zerrissen wird.

[2]) Für eine partielle, allerdings nur sehr schwache, Sulfonierung der Naphthensäuren bei der Säureraffination spricht die Beobachtung Pyhäläs (Petroleum IX, 1506), der in den aus dem Säureteer von der Kerosinreinigung ausgeschie-

teer der Kerosinreinigung wurden Naphthensäuren zum erstenmal von Zaloziecki[1]) durch Destillation des gut ausgewaschenen Teeres mit Wasserdampf und Ausziehen des Destillates mit Natronlauge isoliert und durch Überführung in Salze und Ester mit gewöhnlichen Naphthensäuren identifiziert. Der beim Raffinieren in den Säureteer übergehende Teil der Naphthensäuren ist immerhin klein; so z. B. konnten in einem mit $3^1/_2$%iger konzentrierter Schwefelsäure behandelten Maschinenöldestillat noch etwa 70% der ursprünglichen Naphthensäuren wiedergefunden werden. Bei der Untersuchung des Raffinationsvorganges an rumänischen Ölen fand Condrea folgendes. Der Säureteer wurde mit Wasser verdünnt, die Goudronschicht nach gutem Abstehen bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion mit Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen, mit Chlorkalzium getrocknet und im Vakuum eingedampft; in solchen wasserfreien Goudronen wurde der Gehalt an Naphthensäuren durch Titration, unter Zugrundelegen der Säurezahlen der ursprünglichen Naphthensäuren der entsprechenden Destillate, bestimmt und folgende Werte gefunden:

im Goudron	des	Destillates	(spez.	Gew.	0,8225)	3,132%	Naphthensäuren.
„	„	„	„	(„	„	0,8655) 4,375%	„
„	„	„	„	(„	„	0,9152) 6,682%	„

Auf Destillate umgerechnet, gibt dies folgende Werte für aufgelöste Naphthensäuren:

aus dem	Destillat	0,8225	0,00276%
„ „	„	0,8655	0,0083%
„ „	„	0,9152	0,235%

Leider ist der ursprüngliche Säuregehalt der Destillate nicht angegeben, so daß man nicht weiß, welcher Bruchteil der Naphthensäuren bei der Raffination in Lösung ging; jedenfalls ist er bei den ersten zwei Destillaten (die mit 0,5%, bzw. 0,6% SO_4H_2 raffiniert wurden) sehr klein und nur beim dritten, schweren Destillat, das mit 6% SO_4H_2 gereinigt wurde, erreicht er einen ziemlich hohen Wert.

Schwefelverbindungen gehen bei der Raffination der Erdölprodukte nur zum Teil in Schwefelsäure über; die Mannigfaltigkeit der in Erdölen vorkommenden Schwefelverbindungen macht es begreiflich, daß die Entschwefelung bei der üblichen Raffination in verschiedenen Fällen verschieden weit vor sich geht; für schwefelarme Destillate von Bustenari fand Condrea:

	vor Raffination	nach Raffination mit	
Destillat 0,8225	0,0022% S	0,0012% S	0,5% SO_4H_2
„ 0,8655	0,0032% „	0,0014% „	0,6% „
„ 0,9152	0,0041% „	0,0020% „	6,0% „

In den von Mabery und Smith[2]) untersuchten schwefelreichen Destillaten von Ohio mit 0,51% S war der Schwefelgehalt nach zweimaliger Behandlung mit Schwefelsäure immer noch 0,13%. Robinson[3])

---

denen Naphthensäuren (Säurezahl 294,9) einen Schwefelgehalt von 0,77% gefunden hat. [1]) Chemiker-Zeit. 1892, 905.

[2]) Americ. journ. of chem. 1894, 88. [3]) Chemiker-Zeit. Rep. 1907, 194.

fand, daß gewisse Schwefelverbindungen des Lima-Petroleums, die in gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure unlöslich sind, sich durch 98%ige Säure ausscheiden lassen; es soll auf diese Weise möglich sein, den Schwefelgehalt von 0,346% auf 0,05% zu bringen. Im allgemeinen aber erfordert die Raffination schwefelreicher Erdölprodukte andere Reagenzien als Schwefelsäure.

Was das Schicksal der von Schwefelsäure aufgenommenen Schwefelverbindungen betrifft, so ist darüber so gut wie gar nichts bekannt. Condrea beobachtete beim Verdünnen des Säureteers vom Bustenari-Kerosin mit Wasser reichliche Gasentwicklung; durch Abkühlung dieses Gases in Péligot-Vorlagen wurde eine gelbe Kristallmasse (0,75% vom Säureteer) erhalten, die zu einer gelben Flüssigkeit von unerträglichem scharfen Geruch zusammenschmolz; die Flüssigkeit war löslich in Benzin, Alkohol, Äther u. dgl. und gab Fällungen mit alkoholischem Quecksilberchlorid und Bleiazetat; bei der Erwärmung der Flüssigkeit schieden sich im Dampfraum und Kühler reichliche Mengen Schwefel aus, und große Mengen Schwefelwasserstoff strömten aus dem Kühler; es scheint somit, daß hier ein Gemisch von Sulfiden und Sulfonen vorlag, welch letztere sich durch Oxydation von Sulfiden gebildet haben konnten.

Stickstoffverbindungen, die, wie wir oben gesehen haben, basischen Charakter besitzen, gehen vollständig in das saure Goudron über und können daraus mit heißem Wasser ausgezogen werden.

Nachdem wir uns nun mit dem Mechanismus der Schwefelsäureraffination, soweit es eben beim jetzigen Stande unserer Kenntnisse möglich ist, bekannt gemacht haben, will ich den Einfluß verschiedener Faktoren auf den quantitativen Verlauf dieses Vorganges besprechen.

1. Menge der Schwefelsäure. Der Reinigungseffekt nimmt mit der Menge der zugesetzten Säure zu, ist ihr aber nicht proportional, sondern wächst viel langsamer. Bei der Untersuchung des Raffinationsprozesses an einem galizischen Petroleumdestillat (0,819) fand z. B. Schulz[1]), daß die Farbe des Destillates bei wachsender Menge Schwefelsäure sich in folgender Weise veränderte:

Menge der Säure (93,72% SO_4H_6) in % von Destillat:	Farbe des Raffinats in % $K_2Cr_2O_4$:
0,0	0,0087
0,1	0,0048
0,5	0,0033
0,75	0,00255
1,0	0,00195
1,5	0,0018
2,0	0,00165
3,0	0,0015

Man sieht somit, daß die erste 0,1% Säure eine stärkere Farbenabnahme als die weiteren 2,9% bewirkt hat. Ja es scheint, daß die Farbe der Erdöldestillate bei einmaliger Behandlung mit zu großen Mengen Schwefelsäure gegenüber den mit normalen Mengen behandelten sogar verschlechtert werden kann. So habe ich bei Behandlung

[1]) l. c.

eines, allerdings lange Zeit gestandenen, Kerosindestillates mit wachsenden Mengen Schwefelsäure folgende Zahlen erhalten:

% H_2SO_4	Farbe des gereinigten Kerosins in mm
1	140
5	240
15	190

Ähnlicherweise erhielt Graefe[1]) aus einem amerikanischen Kerosindestillat mit der Jodzahl 10,9 durch Behandlung mit 20 Vol.-% Säure ein Raffinat mit der Jodzahl 6,85, mit weiteren 50 Vol.-% Säure ein solches mit der Jodzahl 6,75. Es lassen sich eben die am meisten angreifbaren Bestandteile der Erdöldestillate schon durch verhältnismäßig kleine Mengen Schwefelsäure ausscheiden; die zurückbleibenden dagegen sind bedeutend widerstandsfähiger und erfordern zu ihrer Ausscheidung eine viel energischere Behandlung.

In Baku pflegte man bis zur letzten Zeit folgende Proportionen H_2SO_4 zur Reinigung der Destillate zu nehmen:

Benzin	bis 1,5%
Kerosin	„ 0,3%
Schmieröle	„ 3,5–4%

Dort, wo die Destillation unter teilweisem Kraking geschieht, werden viel größere Mengen Schwefelsäure verbraucht; so in Rumänien, nach Halaceanu, für Kerosin bis 1,5%, für Schmieröle bis 12%.

2. Fraktionierter Zusatz von Säure hat meistenfalls einen sehr günstigen Einfluß auf den Raffinationsvorgang, d. h. es bewirkt dieselbe Menge Säure im allgemeinen eine bessere Reinigung, falls man sie in mehreren Portionen, wobei jedesmal abgestanden und der Säureteer abgezogen wird, als wenn man sie gleich auf einmal zusetzt. Besonders stark ist dieser Einfluß beim Raffinieren mit rauchender Säure; so z. B. erhielten Edeleanu, Pfeiffer, Many und Gané[2]) aus einem rumänischen Petroleumdestillat 0,8185 nach 6stündiger Einwirkung von 20% rauchender Schwefelsäure (1,92) bei 70° ein Raffinat mit spez. Gew. 0,8145; wurde aber, unter sonst gleichen Bedingungen, dieselbe Säure in vier gleichen Portionen zugesetzt, so war das spez. Gew. auf 0,8105 gefallen. Ebenso äußert sich der Einfluß des fraktionierten Zusatzes auch auf die Abnahme der Farbe. Schließlich ist auch die Bildung von Sulfosäuren beim fraktionierten Zusatz der rauchenden Schwefelsäure bedeutend reichlicher, als falls man die ganze Menge auf einmal zugibt. Bei letzterer Arbeitsweise erhielten Schestakoff und Rabinowitsch aus dem Solaröl, nach Behandlung mit 25% rauchender Säure (20% SO_3) bei 70°, 2,83% Sulfosäuren; als aber dasselbe Destillat 5mal mit je 5% derselben Säure bearbeitet wurde, wobei man den entstehenden Säureteer nach jeder Operation vom Öl abtrennte, betrug die Ausbeute von Sulfosäuren 3,92%; und schließlich, als man, nach jeder Behandlung mit je 5% Säure und Ablassen des sauren Teers, die gebildeten Sulfosäuren aus dem Destillat mit wässerigem Alkohol ausscheidete, stieg die Gesamtaus-

[1]) Petroleum 1, Nr. 1. [2]) Monit. pétr. 1910, 918.

beute der Sulfosäuren auf 7,43 %! Die Ursache davon ist noch nicht genügend aufgeklärt. Mit gewisser Wahrscheinlichkeit kann man sie darin suchen, daß die Wirkung der Schwefelsäure auf Asphaltstoffe und hochmolekulare ungesättigte Verbindungen in mehreren Phasen ablaufen kann und daß schon im Anfange der Wirkung Reaktionsprodukte aus den Destillaten ausgeschieden werden, die dann mit überschüssiger Säure weiter reagieren; ich habe nämlich beim Raffinieren gewisser Erdölprodukte in der Tat beobachtet, daß schon beim Zusatz von kleinen Mengen Säure ein ganz schwach saurer Teer ausgeschieden wird, der sich in Benzin zum weitgrößten Teil auflöst; wird dieser Teer weiter mit Schwefelsäure behandelt, so reagiert er mit dieser und büßt seine Löslichkeit in Benzin fast vollständig ein; derselbe benzinunlösliche Säureteer wird aber auch gebildet, falls man das rohe Erdölprodukt gleich mit größeren Mengen Säure behandelt. In Fällen, wie dieser, ist es leicht einzusehen, daß fraktionierter Zusatz von Säure einen stärkeren Effekt ausüben muß als einmaliger, da ja beim einmaligen Zusatz ein Teil der Säure auf die ganz unnütze Arbeit der weiteren Veränderung der bereits ausgeschiedenen Verbindungen verbraucht wird. Ob aber diese Erklärung verallgemeinert werden kann, läßt sich zurzeit nicht sagen.

Man muß weiter auch den Umstand in Betracht ziehen, daß der im Anfange sich bildende Säureteer die weiter zufließende Schwefelsäure verdünnt und dadurch ihre Wirkung beeinträchtigt. Die Wirkung des portionsweisen Zusatzes der Säure äußert sich daher nur dann, wenn der Säureteer jedesmal vor dem Zusatz der frischen Portion von dem gereinigten Öl getrennt wird.

In den Fällen, wo es mit großen Mengen rauchender Säure raffiniert wird und wo es hauptsächlich auf möglichst weitgehende Entfärbung der Produkte ankommt, hat der portionsweise Zusatz von Säure noch die Bedeutung, daß dadurch eine zu starke und für die Entfärbung sehr schädliche Temperaturerhöhung vermieden wird.

Schließlich sei noch des sehr allgemeinen Falles gedacht, wo das zu raffinierende Produkt etwas wasserhaltig ist; da die Stärke der Säure, wie wir bald sehen werden, einen ganz gewaltigen Einfluß auf den Reinigungseffekt ausübt, so wird es stets vorteilhaft sein, mit einer kleinen Portion Säure das Destillat von letzten Spuren Wasser zu befreien, bevor mit der Hauptreinigung begonnen wird; man bedient sich oft zu solcher „Vortrocknung" des zum Binden von Wasser noch genug starken Säureteers der vorgehenden Operation.

3. Stärke der Säure ist einer der wichtigsten Faktoren bei der Raffination der Erdölprodukte. Seine Bedeutung erstreckt sich nach zwei Richtungen: einerseits nach der quantitativen, indem die Proportion der zur Erzielung eines bestimmten Effektes erforderlichen Säure mit der Abnahme ihrer Stärke rapide zunimmt; andererseits nach der qualitativen, indem unter gewissen Grenzkonzentrationen der Säure ihre spezifischen Wirkungen überhaupt ausbleiben. So z. B. fand Hirsch[1]),

[1]) Trudi Bakuer Techn. Ges. 1889, Nr. 2.

daß 6% einer 92,35%igen Schwefelsäure bei einem Bakuschen Destillat 0,8542 den Gehalt an ungesättigten, Jod addierenden Verbindungen um denselben Betrag verminderten, wie 10% einer Säure mit 90,26%, und die Wirkung von 10% einer rauchenden Säure mit 13% SO_3 erwies sich stärker als die von 25% einer Säure mit 92,35% SO_4H_2. Der gewaltige Einfluß der Säurekonzentration auf den Verlauf der Raffination der Erdölprodukte wird sehr gut auch durch folgende von Condrea (l. c.) bei der Raffination eines Bustenari-Kerosindestillates gewonnenen Zahlen illustriert:

Raffiniert bei 20° C mit 2% Säure mit:	90%	95%	97%	100% SO_4H_2	5% SO_3	10%	15%	20% SO_3
Farbe in mm Stammer . . .	135	175	230	290	285	270	250	240
SO_2 in g pro 1 l Destillat. . . .	0,157	0,294	0,426	0,67	1,30	1,76	2,11	2,87[1])
Goudrongehalt des Säureteers % . .	7,30	8,40	12,70	14,30	10,50	5,70	3,30	2,10
Schwefelgehalt des Goudron % . .	4,10	4,70	5,65	6,51	4,15	3,25	2,05	1,70
Sulfosäuregehalt des Säureteers % . .	1,30	2,57	4,20	7,30	12,45	16,77	21,33	35,00

Man sieht hier vor allem, wie die Farbe des Raffinates durch Benutzung von 100- statt 90%iger Säure mehr als um zweimal heller wird; ebenso stark wächst der Gehalt des Säureteers an gelösten und zu Goudron polymerisierten ungesättigten und asphaltartigen Verbindungen. Beim Übergang von konzentrierter Säure zur rauchenden nahm dagegen in Condreas Versuchen beides — sowohl Farbe wie Goudrongehalt des Säureteers — ab; das letztere wird erklärlich, sobald man den rapiden Anstieg des Sulfosäurengehalts des Säureteers, sowie der Schwefelsäureentwicklung berücksichtigt: energische Sulfonierung ist eben für die Wirkung der rauchenden Schwefelsäure ganz allgemein charakteristisch, ebenso wie energische Oxydation, so daß Körper, die sich durch konzentrierte Schwefelsäure polymerisieren lassen, von rauchender sulfoniert oder oxydiert werden. Weniger durchsichtig und eindeutig ist der Einfluß des Schwefelsäureanhydrids auf die Farbe der Erdöldestillate; in Condreas Versuchen war solcher Einfluß entschieden ungünstig; dieses aber läßt sich nicht verallgemeinern. Die Fabrikation von ganz entfärbten, wasserhellen, geruch- und geschmacklosen Mineralölen („paraffinum liquidum", „Weißöle" usw.) kommt bekanntlich mit konzentrierter Schwefelsäure allein, ohne rauchende, nicht aus, und wenn Condrea mit rauchender Säure eine schlechtere Farbe als mit konzentrierter erhielt, so wird es wohl daher kommen, daß die entfärbende Kraft der rauchenden Schwefelsäure erst dann zur vollen Geltung kommt, wenn zuerst die am leichtesten angreifbaren Stoffe aus dem Destillat mittels konzentrierter Säure ausgeschieden worden sind. Unter Umständen kann rauchende Schwefel-

[1]) Die in dem Originalartikel von Condrea angegebenen, 5mal größeren Zahlen beziehen sich, wie ich aus einer liebenswürdigen brieflichen Mitteilung des Verfassers entnehme, nicht auf 1, sondern auf 5 l.

säure, neben ihrer wesentlich raffinierenden Wirkung, auch zur Bildung von gefärbten und schlecht riechenden, im Mineralöl löslichen Sulfurierungsprodukten Veranlassung geben; in solchen Fällen müssen die Öle, nach Behandlung mit rauchender Säure, noch mit kleinen Mengen konzentrierter Säure, die solche Stoffe aus dem Öl extrahiert, nachgewaschen werden[1]).

Die spezifische Wirkung der rauchenden Schwefelsäure äußert sich auch im leichteren Angriff von fluoreszierenden Stoffen, die sich durch konzentrierte Säure allein überhaupt kaum ausscheiden lassen.

Neuerdings ist statt rauchender Säure das Schwefelsäureanhydrid selbst, in Dampfform, mit indifferenten Gasen verdünnt, in Vorschlag gebracht worden[2]). Näheres über seine Wirkungsweise ist noch nicht bekannt geworden.

Was die untere Konzentrationsgrenze betrifft, von der an die Schwefelsäure ihre reinigende Wirkung auf Mineralöle ganz einbüßt, so ist diese für verschiedene Wirkungen verschieden, da z. B. für die Sulfonierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen eine viel höhere Konzentration der Säure als für die Polymerisation von ungesättigten Verbindungen erforderlich ist. Bei der Untersuchung eines galizischen Kerosindestillates fand Schulz (l. c.), daß noch Säure mit 62,1 % SO_4H_2 einen Teil der färbenden Stoffe in sich aufnehmen konnte, so daß die Farbe des Destillats (bei Anwendung von 2 % Säure) von 0,0087 % auf 0,0061 % K_2CrO_4 gefallen war. Interessant sind auch folgende Zahlen, die Condrea bei der Behandlung eines mit seinem $^1/_2$ Vol. Benzin verdünnten schweren Bustenari-Destillates (0,920) mit je 50 Vol.-% Schwefelsäure erhalten hat:

Stärke der Säure % . .	100	97	95	92	87	82	75	71	65
Zunahme der Vol.-% der Säureschicht	25	23	20	15,5	10	7	5	0	0

Die Wirkung der Säure auf das Destillat hat aber beim Gehalt von 71 % SO_4H_2 noch nicht ganz aufgehört; obwohl die Säure in sich scheinbar nichts mehr aufnehmen konnte, befand sich über der Säure eine tiefgefärbte Schicht (2,5 Vol.-% bei 71 %iger und 1,75 Vol.-% bei 65 %iger Säure) von geschwefelten Polymerisationsprodukten[3]); das Lösungsvermögen wurde somit von der Schwefelsäure früher als die Polymerisierungsfähigkeit eingebüßt.

4. Temperatur. Der Einfluß der Temperatur auf den Raffinationsprozeß muß verschieden beurteilt werden, je nachdem, welcher Effekt dabei erzielt werden soll. Hat man vor allem eine möglichst vollständige Entfärbung des Produktes im Auge, so ist es fast immer vorteilhaft, bei möglichst niedriger Temperatur zu arbeiten; handelt es sich dagegen hauptsächlich um Ausscheidung von Asphaltstoffen und überhaupt von schweren, kohlenstoffreichen Verbindungen, so wird

[1]) Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, D.R.P. 93702.

[2]) J. Black, N. A. V. St. P. 968640.

[3]) Daß auch diese Substanz nicht durch einfache Ausflockung der ursprünglich vorhandenen kolloidalen Stoffe entstehen konnte, hat Condrea durch Schwefelbestimmungen usw. nachgewiesen.

wohl in vielen Fällen das Umgekehrte richtig sein. Gewöhnlich gilt die Farbe der raffinierten Erdölprodukte als eines der wichtigsten Kriterien ihrer Güte; ob aber dieses stets zutrifft, ist sehr fraglich, denn die minimalen Spuren färbender Substanzen, die das Raffinat schon ganz bedeutend verdunkeln können, brauchen keineswegs für seine Verwendungen nachträglich zu sein. Nun wird allerdings durch Temperatursteigerung die oxydative Bildung von färbenden Substanzen oder auch die Löslichkeit von dunklen Asphaltstoffen im Destillate erhöht; gleichzeitig aber steigt auch die Wirkung der Säure auf aromatische Kohlenwasserstoffe, auf ungesättigte kohlenstoffreiche Verbindungen usw.; wenn somit die Farbe des Raffinates nicht von entscheidender Bedeutung ist, so kann sich der Einfluß der erhöhten Temperatur im ganzen als ein günstiger erweisen. So z. B. ist der hohe Gehalt der rumänischen Destillate an aromatischen Kohlenwasserstoffen für gutes Brennen von Kerosin in gewöhnlichen Lampen sehr nachträglich; diese Destillate werden daher vorteilhaft bei höheren Temperaturen raffiniert[1]).

Eine eingehende interessante Studie über den Temperatureinfluß bei der Schwefelsäureraffination verdanken wir Zaloziecki[2]); ein galizisches Kerosindestillat (0,8148) wurde bei verschiedenen Temperaturen mit je 50 g Schwefelsäure (98,94% SO_4H_2) auf 1 l Öl gereinigt und die Mengen der unverbrauchten Schwefelsäure, der gebildeten Sulfosäuren, der Polymerisationsprodukte, sowie der Säuregrad und die Farbe des gereinigten Kerosins bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

t°	Säureteer g	Unverbrauchte SO_4H_2	Sulfosäuren als SO_4H_2 ber.	Polymerisationsprodukte	Säuregrad des Kerosins als SO_4H_2	Farbe in mm[3])
0	61,6	47,91	1,45	5,25	0,86	193
5	62,0	46,82	1,55	5,02	1,42	166,5
10	62,5	46,53	1,65	5,13	1,56	143,0
15	63,5	45,72	1,93	5,40	1,76	112,5
20	64,3	44,37	2,22	4,93	2,45	89,5
25	64,8	43,52	2,68	5,62	2,63	80,5
30	65,2	41,87	3,72	5,43	3,65	52,0
35	65,8	40,42	4,90	6,18	4,15	gelb
40	66,0	39,03	5,62	5,78	4,83	„
45	66,4	38,62	5,76	5,21	5,62	„
50	67,0	37,26	4,81	4,81	5,91	„

Wie man sieht, wird Schwefelsäure mit steigender Temperatur in immer wachsendem Grade ausgenutzt, wobei besonders der Sulfonierungsprozeß an Intensität gewinnt; die Bildung von Polymerisationsprodukten ist hier dagegen von Temperatur so gut wie unabhängig. Die bedeutende Verschlechterung der Farbe bei erhöhter Temperatur

[1]) Nach Katayama (Journ. of ind. eng. chem. 1914, 471) steigt die Wirksamkeit der Schwefelsäure gegenüber den aromatischen Kohlenwasserstoffen, bei der Reinigung des Kerosindestillates des Formosa-Erdöls, bei Erhöhung der Temperatur von 20 bis 100° auf das 1,7fache.

[2]) Chemiker-Zeit. 1895, 875.

[3]) Verglichen mit willkürlich gewähltem Glase.

erklärt Zaloziecki durch intensivere Bildung von gefärbten Oxydationsprodukten, sowie durch reichlichere Wasserbildung, d. h. Verdünnung des Säureteers und — als Folge davon — Ausscheidung von petroleumlöslichen Asphaltstoffen.

Interessante Versuche über dieselbe Frage hat auch Condrea an einem rumänischen Destillat ausgeführt; im Gegensatz zu Zaloziecki fand er, daß auch die Bildung von Polymerisationsprodukten bei erhöhter Temperatur steigt, allerdings nicht in so starkem Grade wie die von Sulfosäuren. Sehr stark ist auch der Einfluß der Temperatur auf die oxydativen Prozesse, wie es sich in der Entwicklung von schwefliger Säure äußert. Condreas Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. In allen diesen Versuchen wurde das Destillat (spez. Gew. 0,8225) mit je 2% Säure (97,5%) gereinigt.

	Mischen mit Sauerstoff				
Raffinationstemperatur	0°	5°	10°	15°	35°
SO_2 g pro 1 l Destillat	1,773	1,901	1,988	2,305	5,584
Farbe des Raffinates in mm StW .	270	260	250	230	170
Goudrongehalt des Säureteers % .	10,44	10,95	11,30	11,95	14,37
Sulfosäurengehalt des Säureteers %	3,42	3,53	3,78	4,05	6,37
Schwefelgehalt des Goudrons % . .	5,52	5,40	5,25	5,05	4,33
	Mischen mit Luft				
Raffinationstemperatur	0°	5°	10°	15°	35°
SO_2 g pro 1 l Destillat	1,584	1,730	1,813	1,975	4,303
Farbe des Raffinates in mm StW .	290	270	260	250	210
Goudrongehalt des Säureteers % .	10,80	11,20	11,70	12,30	15,95
Sulfosäurengehalt des Säureteers %	2,97	3,05	3,40	3,85	5,20
Schwefelgehalt des Goudrons % . .	5,70	5,65	5,50	5,30	5,05
	Mechanisches Mischen				
Raffinationstemperatur	0°	5°	10°	15°	35°
SO_2 g pro 1 l Destillat	1,021	1,100	1,203	1,372	2,920
Farbe des Raffinates in mm StW .	340	325	300	285	275
Goudrongehalt des Säureteers % .	11,40	11,78	12,17	12,95	17,55
Sulfosäurengehalt des Säureteers %	2,00	2,55	2,90	3,01	9,03
Schwefelgehalt des Goudrons % . .	6,05	5,93	5,85	5,72	5,59

Der Einfluß der Temperatur auf den Raffinationsverlauf ist übrigens nicht immer so stark, wie wir es in den Versuchen von Zaloziecki und Condrea sehen; so z. B. fand Schulz einen kaum merkbaren Unterschied in der Farbe der Raffinate bei Behandlung eines galizischen Kerosindestillates mit je 2% Säure (93,22%) bei 15° und 50°, und erst bei 60° wurde die Farbe wesentlich verschlechtert[1]).

Die Temperatur hat auch einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit, mit der der Säureteer sich absetzt; da die Zähigkeit von Mineralölen mit fallender Temperatur schnell zunimmt, so geht im allgemeinen das Absetzen des Säureteers um so langsamer vor sich, je niedriger die Temperatur des Destillates ist; bei Schmierölen ist man daher gezwungen, die Reinigung mit schwach (etwa bis 35 bis 40° C) angewärmten Destillaten vorzunehmen. Vereinzelt steht die Beobachtung

[1]) Rostomjan (Neft. Djelo 1900, 1372) erhielt sogar bei der Reinigung eines Kerosindestillates mit derselben Menge Säure bei 50° ein helleres Produkt als bei 20°.

Zalozieckis, nach der das Absetzen des Säureteers aus galizischen Kerosindestillaten bei 0° schneller und vollständiger als bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehe; dies soll nach Zaloziecki darin seine Erklärung finden, daß der Säureteer bei 0° fester und weniger zähe wird; an russischen Destillaten konnte ich einen solchen Einfluß der niedrigen Temperatur nicht bestätigen.

5. Art der Mischung. Ein gutes Mischen des zu raffinierenden Erdölproduktes mit Schwefelsäure ist für den Erfolg der Raffination sehr wesentlich. Vom Standpunkte der Adsorptionshypothese aus ist dies selbstverständlich, da erst durch heftiges Mischen die Säure in feinere Tröpfchen zerteilt, d. h. ihre Wirkungsoberfläche entsprechend vergrößert wird. Aber auch die chemische Theorie der Raffination läßt einen solchen Einfluß der Mischung erwarten, da wir es hier mit einem zweiphasigen System zu tun haben.

In den ersten Zeiten der Erdölindustrie hat man sich zum Mischen von Erdölprodukten mit Säure und anderen Reagenzien mechanischer Rührwerke bedient; später sind diese fast ganz allgemein durch sogenannte Luftagitatoren, d. h. Apparate, in denen die Flüssigkeit mittels komprimierter Luft nahezu beliebig heftig durcheinandergemischt werden kann, verdrängt worden. Der Ersatz der mechanischen durch Luftmischung ist allerdings chemisch nicht gleichgültig, da die Luft sich gegen Erdölprodukte nicht ganz indifferent verhält, sondern oxydierend wirkt. Daß diese oxydierende Wirkung unter Umständen recht bedeutend werden kann, sieht man z. B. aus den in der Tabelle S. 291 zusammengestellten Angaben von Condrea. Ein zu langes Mischen mit Luft in Gegenwart von Säure kann nicht nur eine Verschlechterung der Farbe des Produktes, sondern noch eine andere unliebsame Erscheinung — nämlich Bildung von sauren, bei nachfolgender Alkalibehandlung sehr lästige Emulsionen verursachenden Verbindungen zur Folge haben[1]). Andererseits wirkt der Luftsauerstoff auch auf die Bleiauskleidung der Agitatoren oxydierend und beschleunigt auf diese Weise das Zerfressen des Bleis durch Säure.

Eine andere nachteilige Wirkung der Luftmischung ist die, daß die Säure durch die Feuchtigkeit der Luft verdünnt wird und dementsprechend einen Teil ihrer raffinierenden Kraft einbüßt. Daß dieser schädliche Einfluß bei einigermaßen feuchter Luft recht stark ist, zeigen folgende im Laboratorium der Gebr. Nobel in Baku ausgeführten Versuche, wobei das Kerosindestillat jedesmal mit 0,5 % Schwefelsäure von 93,8 % SO_4H_2-Gehalt während 1 Stunde bei 27° mittels Luftstrom durchgemischt wurde:

	Endkonzentration der Säure	Farbe des Raffinates
Relative Feuchtigkeit der Luft 30 %	66,6 %	120 mm
„ „ „ „ 38 %	64,6 %	70 „
Luft mit SO_4H_2 vorgetrocknet	74,5 %	180 „
Luft zirkulieren gelassen und getrocknet . . .	72,3 %	150 „
„ „ „ „ „ . . .	72,4 %	160 „

[1]) s. Schestopal, Chemiker-Zeit. 1891, 353; Haack, ib. 1892, 694.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß man beim Mischen der niedrigeren Destillate mit Luft mit Verlusten infolge der Verdampfung zu rechnen hat; so z. B. wurden im Laboratorium der Gebr. Nobel in Baku folgende Verluste beim Durchblasen von Kerosin mit Luft ermittelt:

Temperatur	10°	20°	30°
5 faches Volumen Luft	0,011 %	0,024 %	0,068 %
10 „ „ „	0,025 %	0,048 %	0,126 %
15 „ „ „	0,036 %	0,080 %	0,167 %
20 „ „ „	0,045 %	0,104 %	—
25 „ „ „	—	9,130 %	—

Bei noch leichteren Destillaten (Benzin) sind die Verluste beim Luftmischen so groß, daß man sich hier ganz allgemein der mechanischen Mischung bedient. Zur mechanischen Mischung greift man häufig auch in den Fällen, wo es in erster Linie auf möglichst helle Farbe des Raffinates ankommt. In den meisten Fällen aber bietet die Luftmischung, neben den beschriebenen Mängeln, so viele praktische Vorteile (Billigkeit, Einfachheit des Betriebes, Leichtigkeit der Regulierung usw.), daß sie wohl als die weitverbreitete Methode bezeichnet werden muß. Die Verdünnung der Säure durch Luftfeuchtigkeit und Verluste infolge von Verdampfung können übrigens vermieden werden, wenn man die Agitatoren hermetisch abschließt und die ganze Operation mit demselben Quantum Luft ausführt, indem man die eingepreßte Luft aus dem oberen Teil des Agitators absaugt, sie wiederum von unten einpreßt und auf diese Weise während der ganzen Zeit zirkulieren läßt[1]).

6. Wirkungsdauer. Die Qualität der raffinierten Erdölprodukte kann sowohl durch zu kurze, wie auch durch zu lange Wirkungsdauer der Schwefelsäure ungünstig beeinflußt werden. Im ersten Falle ist natürlich die Reinigung unvollständig und setzt sich der Säureteer schlecht ab; in Laboratoriumsversuchen bei sehr energischem Schütteln genügt im allgemeinen eine Wirkungsdauer von 5 bis 10 Minuten, um den vollen Raffinationseffekt zu erzielen; im Großbetriebe braucht man dazu viel mehr Zeit, etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde. Zu lange Wirkungsdauer ist dagegen dadurch schädlich, daß erstens die Oxydation (bei Luftmischung) erhöht wird, zweitens die durch Schwefelsäure gebildeten gefärbten Asphaltstoffe zum kleinen Teil wieder in Lösung gehen können. Da die schweren, viskosen Öle sich schlecht mischen lassen, zieht man es im allgemeinen vor, solche Destillate, um die Wirkungsdauer nicht übermäßig verlängern zu müssen, bei etwas erhöhter Temperatur zu raffinieren.

7. Lichtwirkung. Der Einfluß der Belichtung beim Schwefelsäureraffinationsprozeß wurde von Zaloziecki[2]) an einem galizischen Kerosindestillat untersucht und als merklich schädlich gefunden, wie folgende Zahlen zeigen:

---

[1]) Chochlow, Russ. Priv. 6343; Naphtha 1902, 460.
[2]) l. c.

Säuregrad des Kerosins (als SO_4H_2)								
Temperatur	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
Reinigen im diffusen Licht .	1,00	1,52	1,76	2,20	2,63	2,93	4,21	4,79
„ „ Dunkeln . . .	0,86	1,72	1,56	1,76	2,48	2,63	3,65	4,15
Farbe in mm								
„ „ diffusen Licht .	175	160,5	130,5	108,5	85,0	77,5	61,0	45,5
„ „ Dunkeln . . .	193	166,5	143,0	112,5	89,5	80,5	52,1	gelb

Nach Beobachtungen von Wischin verändern sich die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Erdölprodukte gebildeten Asphaltstoffe in dem Sinne, daß sie ihre Unlöslichkeit im Petroleum einbüßen; je größer der Gehalt des Asphaltes an Schwefel, um so größer soll seine Lichtempfindlichkeit sein. Diese Behauptungen Wischins verdienen um so mehr einer Nachprüfung und weiterer Untersuchung, als die Naturasphalte bekanntlich unter der Lichteinwirkung ihre Löslichkeit in Mineralölen umgekehrt einbüßen.

8. Verunreinigungen der Schwefelsäure. Der Einfluß verschiedener Verunreinigungen der Schwefelsäure auf den Raffinationseffekt ist noch wenig untersucht worden. Allgemein bekannt ist der schädliche Einfluß der Nitrose auf die Farbe der Raffinate, was sich durch Bildung von gefärbten Nitroprodukten erklären läßt. Wie groß dieser Einfluß sein kann, zeigen folgende im Laboratorium der Gebr. Nobel in Baku ausgeführten Versuche:

			Kerosin gereinigt		Pyronaphtha gereinigt
			mit 0,5 %	1,0 %	mit 5,0 %
			Farbe mm	Säure mm	Säure mm
Weiße Fabriksäure	92,6 %		140	175	48
„ „	+ 0,1 %	N_2O_5	140	158	26
„ „	+ 0,1 %	N_2O_3	104	100	8
„ „	+ 0,05 %	N_2O_3	130	130	8
„ „	+ 0,01 %	N_2O_3	135	175	30

Schulz[1]) hat nachgewiesen, daß auch der Gehalt der Schwefelsäure an Selen, bzw. seleniger Säure einen sehr schädlichen Einfluß auf den Raffinationsvorgang ausübt und daß selbst ein bereits raffiniertes Destillat beim Schütteln mit selenhaltiger Säure nachdunkelt. So z. B. war die Farbe eines raffinierten Kerosins durch Behandlung mit 0,5 % nSele enthaltender Schwefelsäure von 0,0020 auf 0,0029 %, und durch Behandlung mit einer mit 0,5 % seleniger Säure versetzten Säure sogar auf 0,0044 % K_2CrO_4 gestiegen. Das durch selenhaltige Säuren verfärbte Kerosin läßt sich dann mit reiner Säure nur sehr schwer wieder entfärben. Da in solchem Kerosin Selen nicht nachweisbar ist, nimmt Schulz an, daß die Vergilbung hier durch eine, von der selenigen Säure hervorgerufene Oxydation verursacht wird (beim Auflösen von Selen in Schwefelsäure wird es bekanntlich zum Teil zu SeO_3H_2 oxydiert). Eine ähnliche verfärbende Wirkung übt auch der Zusatz von MnO_2 zu SO_4H_2 aus (andere Oxydationsmittel, wie z. B. Chromsäure, können dagegen die entfärbende Wirkung der Schwefelsäure unterstützen).

[1]) Chemiker-Zeit. 1911, 1129.

9. Zusammensetzung des Rohproduktes. Es ist selbstverständlich, daß die Raffination um so leichter vor sich geht, d. h. um so weniger Säure erfordert und besseres Raffinat ergibt, je ärmer das zu reinigende Produkt an schädlichen, zu entfernenden Substanzen ist. Der Raffinationsverlauf steht daher in engster Abhängigkeit vom Gange der Destillation; je sorgfältiger die letztere geleitet wurde, um so ärmer ist das Destillat an gefärbten und schlecht riechenden Zersetzungsprodukten und in entsprechendem Maße wird die Raffinationsarbeit erleichtert. Jeder Fortschritt in der Destillation äußert sich daher in einer Verminderung des Säureverbrauchs bei der Reinigung, und daraus hauptsächlich erklärt sich z. B. der Umstand, daß man in Baku gegenwärtig bei der Raffination von Leuchtöl mit etwa 0,3—0,35 %, von Schmierölen mit 2,5 bis 4 % Säure auskommt, während in früheren Jahren für Leuchtöle bis 2 %, für Schmieröle bis 10 % verbraucht wurden.

Aber auch abgesehen von schädlichen Stoffen, die als Verunreinigungen betrachtet werden können und deren Ausscheidung eben der Zweck der Raffination ist, hängt der Verlauf der letzteren von der näheren Zusammensetzung des Destillates, nämlich vom Grade seiner Homogenität in starkem Maße ab. Wie wir oben gesehen haben, wird jedes im Betriebe erhaltene Erdöldestillat aus vielen Fraktionen zusammengestellt, und jede dieser Fraktionen ist wiederum ein Gemisch von sehr vielen chemischen Individuen. Zwei Destillate, die in ihren physikalischen Eigenschaften ziemlich nahe übereinstimmen, können daher in ihrer chemischen Zusammensetzung stark voneinander abweichen, wenn das eine aus einer größeren Anzahl von Fraktionen besteht als das andere; das erste Destillat schließt in sich das zweite als sogenannten „Kern" ein, erhält aber außerdem einerseits leichtere, andererseits auch schwerere Fraktionen. Solcher Unterschied in der Homogenität ist für den Verlauf der Raffination von großer Bedeutung. Denn erstens nimmt der Gehalt an Asphaltstoffen, färbenden Substanzen, Zersetzungsprodukten usw. in aufsteigender Reihe der Fraktionen zu. Zweitens aber lassen sich auch die wertvollen Kohlenwasserstoffe der Erdöle mit steigendem Molekulargewicht immer leichter durch Schwefelsäure angreifen. Wenn wir somit zwei scheinbar gleiche Destillate zu reinigen haben, von denen das eine aus eng gewählten, das andere aus viel weiteren Fraktionen besteht, so wird das zweite mehr Säure erfordern und größere Reinigungsverluste ergeben als das erste, da es eben an schweren, durch Schwefelsäure angreifbaren Kohlenwasserstoffen reicher ist. Ein gutes Beispiel dazu gibt die Fabrikation von Leuchtölen in Baku; neben gewöhnlichem Kerosin wird hier, unter dem Namen „Meteor", eine, von der Ges. Gebr. Nobel eingeführte, höhere Sorte Leuchtöl fabriziert, zu deren Herstellung ein aus den Kernfraktionen des gewöhnlichen Kerosins bestehendes Destillat benutzt wird; obwohl nun beide — sowohl das Kerosin-, wie auch das Meteordestillat — mit gleicher Proportion Säure gereinigt werden, ist die Farbe des Meteors bedeutend heller als die des Kerosins und sind die Reinigungsverluste im ersten Falle kleiner als im zweiten.

Ein noch eklatanteres Beispiel für die Bedeutung der Homogenität der zu raffinierenden Destillate entnehme ich einer Arbeit von Edeleanu und seiner Mitarbeiter (l. c.). Es wurden zwei Leuchtöldestillate von Bustenari mit je 30% rauchender Säure raffiniert; das eine Destillat, vom spez. Gew. 0,819, ergab bei der fraktionierten Destillation (in 20 gleichen Volumfraktionen) in der ersten Fraktion das spez. Gew. 0,786, in der letzten 0,899; das zweite Destillat, vom spez. Gew. 0,823, gab entsprechend spez. Gew. 0,765 und 0,915, bestand somit aus viel weiteren Fraktionen als das erste; nach der Reinigung fiel nun das spez. Gew. des ersten Destillats auf 0,813, des zweiten auf 0,804, d. h. die Abnahme im spez. Gew. des ersten betrug nur 0,006, des zweiten aber 0,019, was eben durch einen starken Angriff der schwersten Fraktionen bedingt war.

Es ergibt sich aus dem Gesagten die allgemeine Regel, daß es für die Raffination vorteilhaft ist, Destillate aus möglichst engen Fraktionen zusammenzustellen. In solchen Fällen, wo die Raffination möglichst weit getrieben werden soll, wo man also mit großem Säureverbrauch und großen Reinigungsverlusten zu rechnen hat, wie z. B. bei der Fabrikation von sogenannten Weißölen, zieht man häufig sogar vor, doppelt destillierte Destillate in Reinigung zu nehmen, da diese, wie wir oben gesehen haben, reiner und viel homogener als gewöhnliche Destillate sind, so daß die Kosten der doppelten Destillation durch Ökonomie an Säure und geringere Reinigungsverluste meist mit Überschuß kompensiert werden.

Der bei der Schwefelsäurebehandlung von Erdölprodukten sich bildende Säureteer entsteht, infolge des unumgänglich energischen Rührens während der Reinigung, in Form von kleinsten Flöckchen, die in einem einigermaßen zähen Öle sehr lange Zeit suspendiert bleiben können. Das langsame Absetzen des Säureteers hat eine entsprechende Verschleppung des ganzen Prozesses zur Folge; auch kann dadurch, infolge von partieller Wiederauflösung der ausgeschiedenen gefärbten Substanzen in Öl, eine Farbenverschlechterung des letzteren eintreten. Man hat daher nach verschiedenen Mitteln gesucht, die das Absetzen des Säureteers beschleunigen sollten. Man hat zu diesem Zwecke den Zusatz von feinem Sand, Mehl u. dgl. fein verteilten Stoffen empfohlen, um die einzelnen Teerpartikelchen durch die Körnchen dieser Stoffe zu größeren Flocken zusammenkleben zu lassen; auch hat man versucht, die Teerausscheidung mittels Zentrifugen zu beschleunigen. Am besten hat sich — wenigstens in Baku — das sehr einfache Verfahren bewährt, das darin besteht, daß man zum „sauren", d. h. mit Schwefelsäure behandelten Öl direkt, d. h. ohne das Absetzen von Säureteer abzuwarten, eine kleine Portion starker Natronlauge gibt und nun noch einige Minuten schwach umrührt; man sieht dann bald, daß der Säureteer, der vor dem Laugenzusatz im Öl in Form von unzähligen kleinen Pünktchen umherschwamm, sich zu ziemlich großen Flocken zusammenballt, die sich nunmehr viel schneller zu Boden setzen. Die Wirkung der Lauge scheint hier darin zu bestehen, daß ihre Tropfen beim Umrühren der ganzen Ölmasse die kleinen Teerpartikelchen auf-

fangen und agglomerieren. Statt Natronlauge kann übrigens (allerdings, wie es scheint, mit weniger gutem Erfolg) auch reines Wasser genommen werden.

Zwei sich auf das Absetzen von Säureteer beziehenden Beobachtungen verdienen hier hervorgehoben zu werden, obwohl ihnen eine, selbst hypothetische Erklärung zurzeit noch fehlt. Nach einer Angabe von Rakitin[1]) läßt sich die Ausscheidung des Säureteers nach der Reinigung des mit Benzin verdünnten Ölgoudrons außerordentlich beschleunigen, falls man zum sauren Öl 1 % Ölsäure zusetzt; denselben Dienst tun auch Kerosinnaphthensäuren, die direkt aus dem Kerosindestillat, vor dessen Behandlung mit Schwefelsäure, ausgelaugt worden waren; die aus dem mit Schwefelsäure gereinigten Kerosindestillat gewonnenen (also kleine Mengen Sulfosäuren enthaltenden) Naphthensäuren bleiben dagegen ganz wirkungslos.

Die andere Beobachtung ist neuerdings von Seidenschnur[2]) bei der Raffination von Öldestillaten aus Hannoverschem Rohöl gemacht worden; es erwies sich nämlich, daß beim Reinigen von Gemischen zweier verschiedener Rohdestillate (z. B. Zylinder- und Petroleumdestillate) der gemischte Säureteer sich sehr schlecht absetzte; waren aber die teerbildenden Stoffe aus dem einen Öl bereits vor dem Vermischen mit dem anderen durch Schwefelsäure entfernt worden, so ging das Absetzen des reinen Säureteers des anderen Bestandteiles des Gemisches sehr glatt vor sich.

2. Alkalische Reinigung.

Das sogenannte saure, d. h. mit Schwefelsäure raffinierte Öl enthält noch, als schädliche Verunreinigungen, einerseits den größten Teil der ursprünglichen Naphthensäuren und Phenole, andererseits Ätherschwefel- und Sulfosäuren, die sich bei der Säurebehandlung gebildet haben, sowie schließlich kleine Mengen suspendierter Schwefelsäure. Die Ausscheidung dieser sauren Bestandteile bildet den Gegenstand der zweiten Hauptoperation des gewöhnlichen Raffinationsprozesses — der alkalischen Behandlung. Das Alkali — als das man fast ausschließlich Ätznatron gebraucht — führt die sauren Verbindungen in Salze über, die zum Teil sofort von der Lauge aufgenommen, zum Teil bei weiteren Auswaschungen des neutralisierten Öles aus diesem ausgeschieden werden. So einfach aber dieses Schema auch ist, so wird seine praktische Ausführung durch zwei Umstände kompliziert und in vielen Fällen bedeutend erschwert: erstens durch Emulsionbildung und zweitens durch Hydrolyse der Seifen.

Beim innigen Vermischen der sauren Öle mit alkalischen Laugen bilden sich stets Emulsionen, d. h. milchige oder dicke rahmartige Flüssigkeiten, die dem unbewaffneten Auge gewöhnlich homogen erscheinen, unter Mikroskop dagegen sich als Aufschwemmungen von unzähligen Tröpfchen Öl in wässeriger Lauge, bzw. Lauge im Öl erweisen. Je nach dem Charakter des Öles, seiner Viskosität und Dichte,

[1]) Trudy Tersky Techn. Ges. 1909, 3, 129. [2]) Petroleum 7, 1172.

Natur und Menge seiner sauren Bestandteile, Stärke der Lauge, Temperatur usw. geht die Bildung von Emulsionen mehr oder weniger leicht vor sich, und sind die gebildeten Emulsionen mehr oder weniger beständig. Obwohl der Frage der Emulsionsbildung bei der alkalischen Behandlung von Erdölprodukten die größte Wichtigkeit für den ganzen Raffinationsprozeß zugesprochen werden muß, ist sie bisher wissenschaftlich noch sehr wenig untersucht worden; die verschiedenen Kunstgriffe, die zur Verhütung der Emulsionbildung in der Praxis üblich sind, tragen rein empirischen Charakter und sind vielmehr der Kunst des praktischen Raffineurs, als der Wissenschaft des Chemikers zu verdanken. Um so mehr Wert und Interesse bieten auch für den Erdölchemiker diejenigen rein wissenschaftlichen Untersuchungen über Emulsionen, die, obwohl bei anderen Gelegenheiten und zum Teil mit anderen Ölen ausgeführt, auch für das Verständnis der Emulsionbildung bei der Reinigung von Erdölprodukten nützliche Winke geben können.

Für das Verständnis der Emulsionbildung ist es, glaube ich, nötig, zwei Seiten dieser Erscheinung auseinanderzuhalten und getrennt zu analysieren: die eigentliche Emulsionentstehung und die Emulsionerhaltung. Die Emulsionentstehung wird hauptsächlich durch zwei Momente bewirkt: 1. heftige mechanische Bewegung (Schütteln, Zerstäubung); 2. partielle Auflösung. Daß das erste Moment schon allein ausreichen kann, um die feinsten Emulsionen zustande zu bringen, beweisen z. B. die Versuche von W. Lewis, der durch 48stündiges heftiges Schütteln eines gereinigten, neutralen Mineralöles (spez. Gew. 0,9) mit reinem Wasser eine höchst feine und beständige Emulsion, mit der durchschnittlichen Größe der Öltröpfchen gleich $4 \cdot 10^{-5}$ cm, erhalten hat[1]). Bei der alkalischen Reinigung von Erdölprodukten, wo nicht so heftig und andauernd gemischt zu werden braucht, haben wir aber in viel höherem Grade mit dem zweiten Moment — der partiellen Auflösung — zu rechnen.

Wenn man unter Mikroskop, bei mittlerer Vergrößerung, einen Tropfen Maschinenöldestillat (roh oder mit Schwefelsäure vorbehandelt) mit einem Tropfen verdünnter Natronlauge zusammenstoßen läßt, so sieht man, daß die Grenzlinie zwischen beiden momentan verschwindet und vom Öl zahlreiche, heftige Strömungen in die Lauge hinein entstehen; diese wirbelnden Fontanellen zerfallen alsbald an ihrem freien Ende in unzählige äußerst kleine Tröpfchen, während ihnen andererseits an ihrer Ursprungsstelle neues Öl zufließt, so daß der ursprüngliche Öltropfen sehr schnell aus dem Gesichtsfelde verschwindet und erst beim Nachschieben des Trägerglases wieder sichtbar wird. Ähnliche Erscheinungen sind bereits vor vielen Jahren von Quincke[2]) an sauren vegetabilischen Ölen beim Zusammenbringen mit alkalischen Lösungen beobachtet und folgendermaßen gedeutet worden: bei der Berührung von saurem Öl mit Sodalösung bildet sich an der Oberfläche des Öles Seife; „die flüssige Seifenlösung breitet sich an der Grenze von Öl und wässeriger Flüssigkeit aus und reißt die ungelösten Seifen-

[1]) Kolloid-Zeitschr. 4, 211. [2]) Wied. Ann. 35, 580.

teilchen und anhängende Ölmassen mit fort; dabei werden Ölfäden abgerissen und in die wässerige Flüssigkeit hineingezogen, wo sie in Kügelchen zerfallen." Diese Erklärung des Vorganges scheint mir allerdings nicht zutreffend zu sein, da dieselbe Erscheinung der freiwilligen Emulsionierung auch ohne Seifenbildung stattfinden kann, wenn z. B. einem säurefreien Öle eine genügende Menge Alkohol oder einer anderen wasserlöslichen Flüssigkeit zugesetzt worden war. Die Entstehung der Fontanellen mit nachfolgendem Zerfall in einzelne Tröpfchen ist daher vielmehr als eine Folge von Diffusionsströmen aus dem Inneren des Öltropfens in das umgebende Medium, also von Säure in alkalische Lauge (oder von Alkohol in Wasser) aufzufassen; die Strömungen bilden sich mehr oder weniger senkrecht zur ursprünglichen Öloberfläche, während, wenn es sich nach Quinckescher Auffassung um Abreißen der bereits gebildeten Seifenschicht handeln würde, die Ölfäden sich sozusagen von der Tropfenoberfläche abwickeln müßten.

Die soeben beschriebene Erscheinung der freiwilligen, durch keine mechanische Bewegung bedingten Emulsionierung gibt, glaube ich, auch den Schlüssel zum Verständnis eines bekannten, bei der Raffinierung von Mineralölen häufig benutzten Kunstgriffes, der darin besteht, daß man zu dem zu neutralisierenden Öl noch etwas Ölsäure (bzw. auch Naphthensäuren) zusetzt. Wenn man einen Tropfen solchen mit Ölsäure versetzten Öldestillats wiederum unter Mikroskop mit einem Tropfen Alkali zusammenbringt, so sieht man ein ganz anderes Bild als vorher. Statt der wirbelnden, heftigen Fontanellen entstehen an der Öloberfläche wurstartige Auswüchse, die sich von dieser langsam abrollen und dann in verhältnismäßig große Tropfen zerfallen: es sind sog. Myelinformen, die bereits von Quincke (l. c.) beobachtet wurden und bei deren Zustandekommen die von ihm angenommene intermediäre Bildung einer dünnen Seifenhaut an der Öloberfläche in der Tat das bewirkende Moment der Erscheinung zu sein scheint; denn diese Haut verlangsamt den Zufluß neuer Mengen Alkalilösung und verhindert das Entstehen von Wirbelbewegungen; indem dann Wasser von außen durch die Haut in den Öltropfen hineindiffundiert, findet hier eine Quellung der äußeren Schicht und ihre Loslösung in Form von wurstartigen Auswüchsen statt. Da nun die Seifenhaut an der Öloberfläche sich nur dann bilden kann, wenn der Gehalt an seifenbildenden Säuren einen gewissen Betrag erreicht hat, so muß ein Zusatz von Ölsäure zu solchen Mineralöldestillaten, die an und für sich nur schwach sauer sind, die sonst eintretende freiwillige Emulsionierung verhindern und somit die Emulsionbildung überhaupt abschwächen.

Eine ähnliche Bedeutung hat, wie es scheint, auch die Konzentration der alkalischen Lösung. Beim Gebrauch sehr starker Laugen können die sich ursprünglich bildenden Seifenteilchen nicht in die Lösung übergehen, sondern bleiben an der Oberfläche des Öles, wodurch das Erscheinen von Ölströmungen, d. h. das Entstehen feiner Emulsion verhindert wird[1]) Andererseits nehmen die Ölströmung und

[1]) Starke Natronlösungen werden dennoch für die Ölreinigung nicht ge-

das Auftreten beständiger Emulsionen auch beim Gebrauch sehr verdünnter Laugen ab. Am günstigsten für das Selbstemulgieren erweisen sich daher mäßige Konzentrationen der Alkalilaugen, welche für das Aussalzen der sich bildenden Seife ungenügend sind, die aber ausreichen, um starke Diffusionsströme der Naphthensäuren und mit ihnen zusammen Ölströmungen hervorzurufen. Aus diesem Grunde werden gewöhnlich beim Neutralisieren von leicht emulgierbaren Ölen schwache Laugen benutzt. Für die Neutralisation des Kerosins, dessen Emulsionen im allgemeinen sehr unbeständig sind und von selbst wieder in Lauge und Kerosin zerfallen, gebraucht man auch viel stärkere Laugen, bis 8 bis 10° Bé, wie man sie unmittelbar durch Kaustifikation von Soda erhält.

Aber mit der reinen Selbstemulgierung haben wir es nur in dem Falle zu tun, wenn das saure Öl und die Lauge im Ruhezustand miteinander in Berührung kommen, ohne gemischt zu werden. Natürlich wäre in der Praxis ein solches Verfahren, als ein zu langsames, unmöglich, und in Wirklichkeit wird das Öl mit der Lauge immer einem mehr oder weniger starken Umrühren unterworfen, was ein rein mechanisches Losreißen der Öltropfen von der Gesamtmasse nach sich zieht. Dies Losreißen bedeutet eine Vergrößerung der gesamten Berührungsfläche zwischen Öl und Lauge und begegnet daher einer Gegenwirkung in der Kraft der Oberflächenspannung an der Grenze zwischen saurem Öl und Alkalilösung; je größer diese Kraft, desto schwerer zerfällt das Öl beim Umrühren in einzelne Tropfen, d. h. desto schwerer geht es in den Emulsionszustand über. Somit kann die Kenntnis der Oberflächenspannung auf die Bedingungen einiges Licht werfen, welche das Entstehen von Emulsionen bei Neutralisation erleichtern oder erschweren. Folgende Tabelle zeigt den Einfluß der Laugenkonzentration und der Temperatur auf die Oberflächenspannung zwischen Maschinenöldestillat und Natronlauge[1]).

Stärke der Lösung	15°	30°	50°	80°	100°
0,0	8	8,5	8	8,5	10
0,0005 normal	20	23	19	13	11
0,001 „	39	32	27	14,5	14
0,002 „	69	55	32	21	15
0,003 „	Str.	Str.	51	28	20
0,004 „	—	—	Str.	36(?)	31

Mit sehr starken Lösungen wächst die Oberflächenspannung der Destillate wieder; dasselbe Maschinenöldestillat ergab mit 30%iger Lauge, bei 50° etwa 500, bei 80° — 50 Tropfen. Wir sehen somit, daß

---

braucht, denn dabei wird viel Seife im Öl zurückgehalten; wenn man aber nachher diese Seife mit Wasser auswäscht, so bildet sich Emulsion.

[1]) Diese Tabelle zeigt nicht die Oberflächenspannung in Dynen an, sondern umgekehrt die Zahl der Tropfen, welche mit einer und derselben Kapillare aus einem bestimmten Volumen Öl gebildet wurden; je größer diese Zahl, desto kleiner die Oberflächenspannung; ein ununterbrochener Ausflußstrahl entspricht sozusagen einer unendlich großen Zahl von Tropfen, d. h. einer sehr kleinen Oberflächenspannung. Die im Text mitgeteilten Zahlen sind auf meine Veranlassung von Herrn A. Berson bestimmt worden.

die Oberflächenspannung zwischen dem Öldestillat und Natronlauge mit Temperatur zu-, mit Konzentration der Lauge (innerhalb gewisser Grenzen) abnimmt. Niedrige Temperaturen und mittlere Laugenkonzentrationen[1]) sind daher der Emulsionbildung besonders günstig.

Es ist bereits oben auf das allgemein bekannte Mittel zur Verringerung der Emulsionbildung bei der Neutralisation von sauren Ölen: Zusatz kleiner Mengen von Olein- oder Naphthensäuren, hingewiesen worden. Auch ist der Wirkungsmechanismus solchen Zusatzes beim Selbstemulgieren erörtert worden. Dieser Zusatz hat aber auch noch eine andere Bedeutung, indem durch ihn die Oberflächenspannung des Öles zunimmt, d. h. der mechanische Zerfall des Öles in einzelne Tropfen beim Umrühren erschwert wird. Diesen Einfluß zahlenmäßig zu bestimmen, ist mir zwar nicht gelungen, denn das Destillat sowohl an und für sich, wie auch nach Hinzufügen von Naphthensäure fließt in die Natronlauge von üblicher Konzentration nicht tropfenweise, sondern als ein ununterbrochener Strahl aus. Aber dennoch äußert sich hier der Einfluß der Olein- oder Naphthensäure darin, daß nach dem Hinzufügen derselben an dem ausströmenden Ölstrahl wulstartige Anschwellungen erscheinen, was zweifellos auf Steigen der Oberflächenspannung hinweist. Man kann sich dessen auch auf einfachere Weise überzeugen, indem man einerseits einen Tropfen reinen Destillats, andererseits dasselbe Destillat, aber nach Zusatz von 1 bis $1^1/_2$% Naphthensäuren auf die Lauge fallen läßt: der erste Tropfen verbreitet sich auf der Oberfläche der Lauge viel schneller und weiter als der zweite.

Es ist ohne weiteres klar, daß eine intensive mechanische Bewegung, indem sie immer frische Ölflächen freilegt, auch die freiwillige Emulsionierung stark befördert; es wird sich daher immer empfehlen, bei der alkalischen Reinigung der viskosen Destillate, die zur Emulsionbildung besonders stark neigen, die Intensität der Mischung, besonders im Anfange des Prozesses, zu mäßigen.

Die zweite Frage, die zur Aufklärung der Emulsionbildung untersucht werden muß, ist die der Weitererhaltung der im Verlaufe des eigentlichen Neutralisationsprozesses entstandenen Emulsion. Es ist ja klar, daß, falls die feinzerteilten Öltröpfchen nach Ablauf dieses Prozesses sofort oder in kurzer Zeit und vollständig untereinander wieder verschmelzen würden, daß dann die Emulsionbildung wissenschaftlich wenig und praktisch überhaupt kein Interesse bieten würde. Mit solchem vorübergehenden Zerfall der Ölmassen in einzelne kleine Tropfen haben wir z. B. bei der Neutralisation von Benzindestillaten zu tun, wo man daher von einer Emulsionbildung überhaupt gar nicht spricht. Sehr wenig beständig ist gewöhnlich auch die Emulsion bei der alkalischen Reinigung von Kerosindestillation. Beständige Emulsionen entstehen dagegen bei der alkalischen Behandlung höherer Destillate, und bei diesen wollen wir uns etwas länger aufhalten.

---

[1]) Über Optimumkonzentrationen für die Emulgierung eines Mineralöls durch Lösungen verschiedener Seifen vgl. auch Donnan und Potts: Kolloid-Zeitschr. 7, 208, und Pickering: ebenda 7, 11.

Wenn man ein soeben mit der alkalischen Lauge gut durchgeschütteltes Öldestillat unter Mikroskop betrachtet, so sieht man folgendes. Den zusammenhängenden Grund, die sog. „äußere" Phase der Emulsion bildet das Öl. Auf diesem Grunde sieht man zahlreiche, aus der Lauge bestehende Inseln verteilt, die zum Teil sehr klein und kugelförmig, zum Teil aber ziemlich groß und dann meist ovaler Form sind. Das Innere dieser letzteren ist aber wiederum mit unzähligen Tröpfchen Öl gefüllt, so daß man hier nicht eine einfache, sondern eine zusammengesetzte Emulsion: Öl in Lauge und dann wiederum Lauge in Öl vor sich hat. Beim Stehenlassen dieses ursprünglichen Gemisches finden daher zwei parallele Vorgänge statt: einerseits das Heruntersinken der Laugentropfen im Öl, andererseits das Aufsteigen der Öltröpfchen in der Lauge. Die Geschwindigkeit v dieser beiden Bewegungen ist durch die bekannte Formel

$$v = \frac{2r^2(s'-s)g}{9\eta}$$

bestimmt, wo r den Radius des fallenden oder des hinaufsteigenden Tropfens, s das spezifische Gewicht von Öl, s' dasjenige von Wasser, g die Gravitationskonstante, η die innere Reibung der zusammenhängenden Phase bezeichnen. Für die heruntersinkenden Laugentropfen ist η — die innere Reibung des Öles — viel größer als η für die innerhalb der Laugentropfen hinaufsteigenden Tröpfchen Öl; da aber der Unterschied zwischen den Radien dieser letzteren und der Laugentropfen ~~noch bedeutender~~ ist, und die Radien in die Bewegungsformel mit zweiter Potenz eingehen, so schreitet das Absetzen der Lauge aus dem Öl — besonders beim Anwärmen, wobei η stark abnimmt — viel schneller fort als das Aufsteigen der innerhalb der Laugentropfen eingeschlossenen winzigen Tröpfchen Öl. Das mit alkalischer Lauge vermischte Öldestillat trennt sich daher nach einiger Zeit ruhigen Stehens in zwei Schichten: oben das durch die kleinsten und daher in Schwebe gebliebenen Laugentröpfchen noch getrübte Öl; unten eine milchig aussehende Emulsion von Öl in Lauge (sogen. „weiße Wässer"). Die ölige Schicht bietet weiter nichts Merkwürdiges; durch genügend langes Anwärmen ließe sie sich wohl auch ganz klären; gewöhnlich aber wird sie erst ein paarmal mit ganz verdünnter Lauge ausgewaschen (wovon bald noch weiter die Rede sein wird) und dann schon geklärt. Interessant ist dagegen die untere milchige Schicht, die eigentliche Emulsion.

Bei genügend langem Stehen scheidet sich auch diese Emulsion ihrerseis in drei Schichten[1]): oben Öl, unten durchsichtige oder nur

[1]) Es ist sehr interessant, daß diese Scheidung nur unterhalb gewisser Temperatur (nicht über 50°) vor sich geht; ist die Temperatur höher, so bleibt die Emulsion wochenlang bestehen und scheidet höchstens etwas Öl von sich aus. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei höherer Temperatur der Dispersitätsgrad von Öl zunimmt, was, zusammen mit verstärkter Brownschen Bewegung der Öltröpfchen, emulsionserhaltend wirkt (vgl. Ayres: Journ. of the soc. chem. ind. 1916, 676). Dagegen tritt die Scheidung beim Erhitzen bei etwa 130° wieder ein (vgl. darüber noch weiter).

opaleszierende Seifenlösung, dazwischen eine dicke, nahezu breiige Schicht, die sich unter Mikroskop wesentlich als eine sehr dichte Emulsion von Öl in Lauge erweist, eine Emulsion, deren unzählige winzige Öltröpfchen, ohne zu verschmelzen, aneinanderstoßen. Welcher Umstand verhindert nun das Zusammenschmelzen dieser Öltröpfchen und somit die Ausscheidung des Öles aus der Lauge?

Eine Antwort auf diese Frage geben uns die Bestimmungen der Oberflächenspannung zwischen Mineralölen und Wasser, und des Einflusses der Naphthenseifen auf die Größe dieser Spannung. Durch die Gegenwart von Seifen wird die Oberflächenspannung zwischen Öl und Wasser stark erniedrigt; folglich, nach der Theorie von Gibbs, muß man annehmen, daß an der Grenzfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten eine Anhäufung von Seife stattfindet, eine Anhäufung, die zur Bildung mehr oder weniger fester Seifenhäutchen führt[1]). Solche Häutchen sind es nun, die in der Emulsion alle Öltröpfchen umgeben und ihr Zusammenfließen zu einer Masse verhindern. Die Festigkeit dieser Häutchen, und im Zusammenhange damit der Charakter der sich bildenden Emulsionen, wird durch den Grad der Seifenanhäufung bedingt: je höher dieser, desto fester die Häutchen. Die Anhäufung von Seife muß aber, nach Gibbs, um so bedeutender sein, je mehr die Oberflächenspannung zwischen Wasser und dem gegebenen Öl durch die Seife heruntergesetzt wird. Verschiedene Erdöldestillate verhalten sich nun in dieser Beziehung sehr verschieden, was man aus folgender Tabelle sehen kann:

Oberflächenspannung an der Grenze:	Wasser	+ 0,25 % Seife	Differenz	+ 1 % Seife	Differenz
Benzin	48,7	6,3	41,8	3,8	3,5
Kerosin	42,4	3,6	38,8	2,8	0,8
Spindelöl	28,9	3,0	25,9	2,7	0,3

Man sieht somit, daß Naphthenseifen die Oberflächenspannung des Wassers am meisten an der Grenze mit Benzin, am wenigsten an der Grenze mit Spindelöl abschwächen. Deshalb müssen sich die seifenreichsten, d. h. die festesten Seifenhäutchen beim Schütteln einer Seifenlösung mit Benzin, die seifenärmsten, d. h. die schwächsten, mit Spindelöl und anderen Schmierölen bilden. Dies wird durch Versuch bestätigt. Wenn man in einem Probierglas eine 1 %ige Lösung Naphthenseifenlösung mit Benzin schüttelt, so erhält man eine sehr stabile Emulsion von schaumiger Struktur. Diese Emulsion ist so fest, daß man das Probierglas umkippen kann, ohne daß der Inhalt herausfließt. Wenn man aber denselben Versuch mit Spindel- oder Maschinenöl wiederholt, so wird das sich von der Seifenlösung abgeschiedene Öl mehr oder weniger stark trübe sein, wird aber ebenso beweglich bleiben, wie es ursprünglich war; beim starken Schütteln kann das Öl ganz emulsionieren, aber wiederum wird die Emulsion nicht fest sein wie mit Benzin, sondern ein rahmartiges Aussehen haben und ganz be-

[1]) Eine solche Anhäufung von Seife an der Grenzschicht ist für Benzol und Wasser durch direkten Versuch nachgewiesen worden; siehe Briggs, Journ. of physical. chemistry 1915, 210.

weglich bleiben. Und die mikroskopische Struktur der beiden Emulsionen ist ganz verschieden: in der Benzinemulsion sehen wir unter dem Mikroskop ein häutiges Seifennetz, dessen Maschen mit Benzin gefüllt sind; in der Ölemulsion, je nachdem in welcher Proportion sich Öl und Wasser befinden, schwimmen die feinsten, kugelförmigen Tröpfchen Öl im Wasser oder, umgekehrt, Tröpfchen Wasser im Öl. In schwächerem Grade als Benzin ist Kerosin geneigt, feste, blasige Emulsionen zu bilden; wie bekannt, entstehen, obwohl sehr selten, solche Emulsionen tatsächlich bei alkalischer Reinigung des Kerosindestillats und sind manchmal so fest, daß sie sich mit Messer in Stücke schneiden lassen. Öfters treten solche Emulsionen im Kerosin nicht auf, weil erstens, wie es aus der Tabelle ersichtlich ist, die Seifen die Oberflächenspannung des Kerosins weniger stark als die des Benzins erniedrigen; zweitens ist der Gehalt an Naphthensäuren im Kerosindestillat im allgemeinen unbedeutend; und schließlich ist das Volumen der Natronlauge bei Neutralisation des Kerosins sehr viel kleiner, als dasjenige des Destillats; deshalb wird beim Umrühren vorzugsweise die Lauge und nicht das Kerosin in Tropfen zerteilt. Die beiden letzteren Umstände erklären auch, warum bei Neutralisation des Benzins das Emulgieren nicht auftritt.

Eine große Bedeutung hat auch das Verhalten verschiedener Erdöldestillate gegenüber den Lösungen von Sulfosäuren, die bei der Einwirkung der rauchenden, in schwachem Grade auch der gewöhnlichen Schwefelsäure auf die Erdölkohlenwasserstoffe entstehen; wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, erniedrigen diese Säuren schon in freiem Zustande sehr bedeutend (obgleich in geringerem Grade als die Naphthenseifen) die Oberflächenspannung zwischen Wasser und Ölen:

Oberflächenspannung an der Grenze:	Wasser	+ 0,2 % Sulfosäure	Differenz	+ 1 % Sulfosäure	Differenz
Benzin	48,1	18,3	29,8	12,2	6,1
Kerosin	42,4	15,8	26,6	9,4	6,4
Spindelöl	28,9	11,7	17,1	6,2	5,5

Noch mehr fällt die Oberflächenspannung an der Grenze von Öl und Wasser in dem Falle, wenn Sulfosäuren nicht in der Wasser-, sondern in der Öllösung sich befinden. Die Oberflächenspannung gegen Wasser des „sauren", d. h. mit Schwefelsäure behandelten Maschinenöldestillats, welches unter 1 % Sulfosäuren enthält, ist so schwach, und die sich im Wasser bildenden Tröpfchen solchen Öls sind so klein und unregelmäßig, daß man hier von einer mehr oder weniger genauen Bestimmung der Oberflächenspannung abstehen muß. Dadurch läßt sich die Tatsache erklären, daß saure Destillate nicht nur mit Alkali, sondern schon beim Auswaschen mit reinem Wasser sehr leicht emulgieren. Eine reichlichere Bildung von Sulfo- und Ätherschwefelsäuren ist wahrscheinlich der Grund, weshalb solche Destillate, die unter Zersetzung abdestilliert wurden und reich an ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind, besonders leicht Emulsion bilden; auch trägt ein schlechtes Abstehen des sauren Öles, d. h. die Gegenwart von nicht abgesetzten

Teilchen des sauren Goudrons, zur Emulsionbildung bei der Neutralisation in hohem Maße bei.

Sehr interessant ist es, einen Vergleich zu ziehen zwischen dem Verhalten verschiedener Destillate gegenüber Sulfosäurelösungen einerseits und ihrem Verhalten gegenüber den Lösungen der Naphthenseifen andererseits. Wie unsere Tabelle zeigt, ist das Fallen der Oberflächenspannung mit der Zunahme des Gehalts an Sulfosäuren für Benzin, Kerosin und Spindelöl ungefähr gleich; deshalb ist zu erwarten, daß hier, im Gegensatz zu dem, was für die Seifenlösungen gefunden wurde, alle diese drei Produkte Emulsionen ganz gleichen Charakters ergeben werden. Und in der Tat wurden beim Schütteln aller drei Produkte mit einer 1%igen Sulfosäurenlösung gleiche Emulsionen gebildet, die in ihrem Charakter in der Mitte zwischen festen (blasigen) und rahmartigen stehen; die Festigkeit und Beständigkeit dieser Emulsionen ist für Benzin geringer als der Emulsionen mit Naphthenseifen, für Spindelöl im Gegenteil größer.

Von großer Bedeutung für den Charakter der Emulsionbildung beim Neutralisieren der Öle scheint auch das Volumenverhältnis von Öl und Lauge zu sein. Die gewöhnlich beim Neutralisieren von Schmierölen entstehenden Emulsionen haben, wie gesagt, einen rahmartigen Charakter und scheiden beim Erwärmen den weitgrößten Teil ihres Ölgehalts ziemlich leicht aus. Es kommt aber auch vor, daß das Öldestillat beim Mischen mit Natronlauge in seiner ganzen Masse zu einer dicken, sich gar nicht trennen wollenden Emulsion koaguliert[1]).

Die Ursachen dieser, übrigens auch bei den Kerosindestillaten (wenn auch nur sehr selten) vorkommenden Erscheinung sind noch nicht aufgeklärt; man weiß nur, daß sie viel weniger von der Art der Behandlung (also Stärke der Mischung, Konzentration der Lauge usw.), als von der Natur des Destillates abhängt. Wahrscheinlich steht sie im Zusammenhange mit der von Robertson festgestellten[2]) Existenz des kritischen Volumverhältnisses von Lauge und Öl bei der Emulsionbildung. Das Charakteristische dieses Verhältnisses läßt sich z. B. aus folgender Tabelle ersehen:

Komponenten der Emulsion			Charakter der Emulsion
Öl[3]) ccm	Wasser ccm	1/4 n. NaOH-Lösung ccm	
91	8	1	„Öl-Wasser"-Öl[4]), flüssig, unstabil.
89	10	1	„Öl-Wasser"-Öl, flüssig von körniger Struktur, sieht wie geronnen aus.
87	12	1	„Öl-Wasser"-Öl, flüssig, von körniger Struktur, sieht wie geronnen aus.
86	13	1	„Öl"-Wasser, überaus viskos, rahmartig weiß.
85	14	1	„Öl"-Wasser, rahmartig weiß, viskos.
84	15	1	„Öl"-Wasser, rahmartig weiß, leicht flüssig.

[1]) In solchen Fällen bleibt nichts übrig, als die Emulsion mit verdünnter Schwefelsäure zu zerstören und das nun wieder sauer gewordene Destillat von neuem vorsichtig zu neutralisieren. [2]) Kolloid-Zeitschr. 7, 7. [3]) Olivenöl.
[4]) D. h. Emulsion von Wasser in Öl, wobei in den suspendierten Wassertropfen wiederum Öltröpfchen emulgiert enthalten sind.

Man sieht somit, daß beim Verhältnis von Öl zur Lauge gleich 86 : 14 eine besonders viskose, dicke Emulsion gebildet wird, die sich sowohl mit mehr Öl, wie auch mit mehr Wasser verflüssigen läßt. Nach Robertsons Meinung „ist bei dem kritischen Mengenverhältnis von Wasser und Öl gerade so viel Seife vorhanden, daß sie die Oberfläche der Öltröpfchen zu umhüllen vermag, ohne daß dabei Zwischenräume von mehr als molekularer Dimension entstehen. . . . Jeder Vorgang, der darauf abzielt, diese Tröpfchen zu deformieren, z. B. eine Flüssigkeitsströmung, müßte deren Oberfläche notwendigerweise vergrößern, da ja ein Körper als Kugel die geringste Oberfläche hat; dadurch würden, wenn eine Flüssigkeitsströmung stattfände, in den Seifenhüllen der Tröpfchen Risse entstehen und an diesen Stellen hohe Oberflächenspannungen zur Geltung kommen, die die Seifenpartikel wieder aneinander zu bringen suchten, um die Kugelform der Tröpfchen wieder herzustellen und so dem deformierenden Agens einen Widerstand entgegenzusetzen."

Ganz steife, cremeartige Emulsionen, die sich mit dem Messer zu Würfeln schneiden lassen und dann ihre Form lange Zeit aufbewahren können, beschreibt auch Pickering[1]); er hat sie durch heftiges Durchschütteln einer Leuchtölemulsion mit allmählich weiter zugesetzten Portionen Öl erhalten; die steife Emulsion enthielt schließlich 99% Leuchtöl, und der Rest bestand aus 1%iger Seifenlösung; wurde noch mehr Öl zugesetzt, so entmischte sich die ganze Emulsion. Mit derartigen Erscheinungen trifft man manchmal auch in der Praxis, bei der Neutralisation von Leuchtöldestillaten; eine solche steife Kerosinemulsion, die ich einmal mikroskopisch näher zu betrachten Gelegenheit hatte, war von einer ausgesprochen wabigen Struktur, wobei die Wabenlamellen augenscheinlich aus Seifenlösung bestanden.

Wie gesagt, lassen sich sowohl die gewöhnlichen, wie auch die zuletzt besprochenen ganz dicken, bzw. steifen Emulsionen durch Ansäuerung zerstören. Dabei aber wird natürlich wiederum ein Gemisch von Öl und Naphthensäuren, bzw. das ursprüngliche saure Destillat erhalten. Ein Mittel, das die Zerstörung von Emulsionen, ohne daß die Seife zersetzt werde, bewirkt oder durch dessen Zusatz zur Natronlauge die Bildung von Emulsion bei der Neutralisation sich von vornherein vermeiden läßt, ist Alkohol. Die Bedeutung des Alkoholzusatzes scheint folgende zu sein. Die Untersuchungen von Krafft[2]) haben erwiesen, daß die alkoholischen Salze der höheren Fettsäuren, etwa von der Laurinsäure angefangen, zur Bildung von kolloiden Lösungen in Wasser neigen, und zwar um so mehr, je höher das Molekulargewicht der Säure und je größer die Konzentration der Lösung sind. Wie die Seifen der Fettsäuren, verhalten sich in ihren Lösungen auch die alkalischen Seifen der höheren Naphthensäuren. Nun ist es bekannt, daß die kolloid gelösten Stoffe sich im allgemeinen viel leichter als die normal gelösten adsorbieren lassen, und da das Verschmelzen der in einer Emulsion verteilten Öltröpfchen durch die ihre Oberfläche

[1]) Kolloid-Zeitschr. 7, 11. [2]) Berichte 1899, 1595.

überziehenden Häutchen eines fremden Stoffes verhindert wird, so ist es zu erwarten, daß stabile Emulsionen besonders leicht in kolloiden Lösungen entstehen. In der Tat weiß man, daß ein Zusatz von Gummi, Eiweiß, Gelatine u. dgl. kolloiden Stoffen zur Stabilisierung von Ölemulsionen sehr stark beiträgt; auch hat Donnan[1]) nachgewiesen, daß die Emulgierfähigkeit der wässerigen Lösungen der Natronsalze der Fettsäuren für Öle erst von der Laurinsäure an, also eben zusammen mit dem kolloiden Charakter der Lösung, beginnt. Andererseits aber hat Krafft (l. c.) gefunden, daß die Seifen der höheren Fettsäuren in Alkohol sich völlig normal, nicht kolloid, auflösen lassen; da die Naphthenseifen in ihrem gesamten physikalisch-chemischen Verhalten den Fettseifen außerordentlich nahe stehen, so ist es höchstwahrscheinlich, daß auch sie in Alkohol normale Lösungen bilden, und eine solche Aufhebung des kolloiden Zustandes der Naphthenseife durch Zusatz von Alkohol muß das Aufhören der Häutchenausscheidung an der Oberfläche der Öltropfen, bzw. das schnelle Verschmelzen der letzteren unter sich zur Folge haben.

Diese Erklärung findet Bestätigung in folgenden Zahlen, welche die Werte der Oberflächenspannung von Benzin und Spindelöl in wässerigem Alkohol, bzw. in wässerigalkoholischer Seifenlösung angeben:

Oberflächenspannung in	50%igem Alkohol	+ 0,25% Seife	Differenz	+ 1% Seife	Differenz
Benzin . . .	5,8	3,76	2,04	1,90	1,86
Spindelöl . .	9,7	5,7	3,7	4,1	1,6

Man sieht, daß der erniedrigende Einfluß des Seifenzusatzes auf die Oberflächenspannung zwischen Öl und wässerigem Alkohol viel kleiner ist, als wir es oben für wässerige Lösungen gefunden haben; dementsprechend muß hier auch die Tendenz der Seife zur Anreicherung an der Grenzoberfläche und zur Bildung von Häutchen viel schwächer sein.

Für die Fabrikation von gewöhnlichen Schmierölen ist der Gebrauch von Alkohol zu teuer; bei der Herstellung von sogenannten Weißölen, die mit rauchender Schwefelsäure gereinigt werden und daher (s. w.) zur Emulsionbildung bei der Neutralisation besonders stark neigen, ist dagegen der Alkoholzusatz allgemein üblich; neben der Verhütung von Emulsion wird übrigens dadurch eine Extraktion gewisser färbender Stoffe aus dem Öle erreicht.

Der zweite Umstand — neben der Emulsionbildung — der die alkalische Reinigung der Erdölprodukte erschwert, ist die Hydrolyse der Salze der Naphthensäuren (vielleicht auch der Sulfosäuren). Es ist schon oben auf die große Ähnlichkeit dieser Salze mit den Salzen der höheren Säuren der Fettreihe, d. h. mit Seifen, hingewiesen worden. Wie diese, neigen auch die Seifen der Naphthensäuren sehr leicht zur Hydrolyse, d. h. werden in wässeriger Lösung nach der Gleichung:

$$RCO_2Na + H_2O \rightleftarrows RCO_2H + NaOH$$

in freie Säure und Alkali teilweise zerlegt. Hat man allein eine wässerige Seifenlösung vor sich, so ist die Hydrolyse nur gering, da ja die ge-

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 1899, 31, 42.

bildete freie Säure und Alkali das Bestreben haben, sich wieder zu Seife zu vereinigen. Ist aber noch eine zweite Phase zugegen in der die Säure leicht löslich ist, so wird nach dem Massenwirkungsgesetz der Gleichgewichtszustand der hydrolysierten Seifenlösung aufgehoben, und es muß eine weitere Menge Seife hydrolysieren. Auf diese Weise konnte z. B. Krafft[1]) durch wiederholte Behandlung einer wässerigen Lösung von Palmitinseife mit Toluol der Lösung die gesamte Palmitinsäure entziehen, während freies Ätznatron in Lösung zurückgeblieben war. Die Hydrolyse kann auch umgekehrt, durch Ausscheidung des gebildeten Alkali, zum progressiven Fortschreiten gebracht werden; so haben z. B. Bottazi und Victorow[2]) aus einer neutralen Lösung von Marseiller Seife durch Dialyse eine milchige Emulsion von freien Fettsäuren und sauren Seifen erhalten.

Mit solchem Zusammentreffen zweier Phasen haben wir es bei der alkalischen Reinigung der Erdölprodukte zu tun; die Folge davon ist, daß das mit Alkali behandelte Öl stets gewisse Mengen saurer Seifen[3]) in sich aufnimmt und somit durch weitere Auswaschungen von dieser befreit werden muß. Die Hydrolyse wird, dem Massenwirkungsgesetz gemäß, durch überschüssige freie Alkali zurückgedrängt, aber selbst in Gegenwart von viel Alkali bleibt sie noch ganz merkbar. Interessante, obwohl in quantitativer Richtung nicht ganz einwandfreie Versuche hat darüber Lissenko[4]) angestellt. Eine auf Lakmus und Phenolphthalein neutral reagierende Lösung von Naphthenseifen (2,76 g in 100 ccm) wurde in Gegenwart verschiedener Mengen etwa normaler Natronlauge mit neutralem Solaröl (spez. Gew. 0,866) unter Erwärmen geschüttelt und der relative Gehalt des Öls an sauren Seifen durch Titration mit Phenolphthalein bestimmt; zu jedem Versuch wurden 5 ccm Seifenlösung und 100 ccm Öl genommen und folgende Resultate erhalten:

Zugesetzte Natronlauge	$^1/_{10}$ n-NaOH Verbrauch des Öls
0	1,23 ccm
0	1,13 „
1,35 ccm	0,68 „
2,75 „	0,23 „
5,00 „	0,13 „
10,00 „	0,13 „

Man sieht somit, daß der Gehalt von sauren Seifen im Öl durch viel überschüssiges Alkali stark heruntergedrückt, aber nicht zum Verschwinden gebracht wird. Statt einen großen Überschuß freien Ätznatron bei der ersten alkalischen Behandlung (sogenannter Neutralisation)

---

[1]) Berichte 1894, 1747. [2]) Chem. Zentralbl. 1910.

[3]) Bei der Behandlung von Palmitinseifelösungen mit Toluol fand Krafft, daß nur reine freie Palmitinsäure, ohne Seife, in Toluol übergeht; in Mineralölen dagegen findet man nach ihrer ersten Behandlung mit Natronlauge stets viel Asche, d. h. saure Seifen. Es wäre höchst interessant, die Hydrolyse und die Lösungsvorgänge bei der alkalischen Reinigung der Erdölprodukte näher zu untersuchen.

[4]) Trudi der Techn. Ges. Baku 1893. Vgl. auch Zaloziecki, Chem. Revue 1897, 25 und 36.

des sauren Öls zu nehmen, ist es vorteilhafter, sich mit einem schwachen Überschuß zu begnügen, um dann die bei dieser ersten Operation im Öl zurückgehaltenen sauren Seifen durch nachfolgende Auswaschungen mit verdünnter Natronlauge auszuscheiden. Daß man diese Auswaschungen nicht mit reinem Wasser durchführen kann, ist nach dem soeben Gesagten selbstverständlich.

Der Grad der Hydrolyse der Naphthenseifen bei der Reinigung ist natürlich von vielen Umständen abhängig, wie: Konzentration der Natronlauge, Temperatur usw.; diese Verhältnisse sind leider noch gar nicht untersucht worden, und man kann à priori nur im allgemeinen sagen, daß die Hydrolyse mit der Konzentration der Lauge heruntergeht, mit der Temperatur dagegen steigt. Von diesem Standpunkte aus wäre es daher vorteilhaft, die Neutralisation und die Auswaschungen bei möglichst niedriger Temperatur und mit möglichst starken Laugen vorzunehmen; wir haben aber oben gesehen, daß wegen der Gefahr der Emulsionbildung gerade das Umgekehrte geboten wird, und da es immerhin viel weniger Mühe kostet, ein Öl von Natronseifen zu befreien, als eine Emulsion zu zerstören, so muß schließlich doch der letzteren Forderung Rechnung getragen werden. Von beiden Gesichtspunkten aus gleich günstig wirkt dagegen der Zusatz von Alkohol zu Natronlauge, denn dadurch wird sowohl die Emulsionbildung vermieden, wie auch die Hydrolyse stark heruntergedrückt; mittels alkoholischer Natronlauge (etwa 50 % Alkohol) lassen sich daher seifenfreie Öle viel leichter herstellen als mittels gewöhnlicher wässeriger; der hohe Preis des Alkohols macht allerdings seine Verwendung nur bei der Fabrikation von teureren Produkten, wie z. B. von Weißölen, rentabel.

Sowohl bei der Neutralisation der sauren Öle, wie bei den nachfolgenden Auswaschungen muß auf die Reinheit der alkalischen Laugen größte Acht gegeben werden. Als schädliche Verunreinigungen kommen hier Kalk-, Magnesia- und Eisensalze, bzw. Hydroxyde in Betracht. Da nämlich die Naphthenseifen dieser Metalle in Wasser sehr schwer, bzw. unlöslich, in Mineralölen dagegen leichter löslich sind, und sie, einmal im Mineralöl gelöst, sich nur schwer mit Natronlauge zu Natronseifen umsetzen, lassen sie sich aus dem Öl nur mit sehr großer Mühe wieder ausscheiden; es muß daher jeder Möglichkeit zur Bildung solcher Seifen von vornherein vorgebeugt, d. h. zum Auslaugen der sauren Öle nur ganz reines Wasser benutzt werden.

Die beschriebene Ordnung des Raffinationsprozesses: erst Reinigung mit Schwefelsäure, dann Neutralisation und Auswaschen mit Natronlauge kann in manchen Fällen mit Vorteil umgekehrt werden, oder richtiger gesagt: man kann vor der Reinigung mit Schwefelsäure noch eine Behandlung mit Natronlauge, sogenanntes „Vorlaugen", einschalten. Man entzieht dadurch dem Destillat alle Naphthensäuren und Phenole, sowie eventuell auch einen Teil der Schwefelverbindungen (besonders wenn man — im Falle von schwefelreichen Destillaten — zur Natronlauge Bleioxyd zusetzt); arbeitet man dabei mit starker Natronlauge, so kann dem Destillat auch ein Teil der teerigen und färbenden Substanzen entzogen werden. Daß man durch solches Vorlaugen der eigent-

lichen Raffination mit Schwefelsäure vorarbeitet und dadurch an der zur Erzielung eines bestimmten Raffinationseffektes nötigen Menge Schwefelsäure spart, liegt an der Hand; denn alle genannten durch das Vorlaugen aus dem Destillate auszuscheidenden Stoffe würden sonst eine entsprechende Menge Schwefelsäure für sich in Anspruch nehmen. Weniger klar ist der Einfluß des Vorlaugens auf den Verbrauch von Natronlauge. Da bei dem gewöhnlichen Arbeitsgange ein Teil der Naphthensäuren und Phenole von der Schwefelsäure gelöst werden, sollte man erwarten, daß das Vorlaugen, indem es diesen Vorgang ausschaltet, einen entsprechend größeren Verbrauch an Ätznatron nach sich ziehen würde. In Wirklichkeit aber läßt sich der Verbrauch an Ätznatron, wenigstens bei der Reinigung von Kerosin und soweit die Praxis einiger Fabriken in Baku in Betracht kommt, durch das Vorlaugen sogar nicht unbedeutend heruntersetzen. Der Grund dieses unerwarteten Ergebnisses scheint darin zu liegen, daß das Auswaschen des sauren Destillates mit Wasser (das gewöhnlich vor der Neutralisation vorgenommen wird) bei vorgelaugten Destillaten besser als bei nicht vorgelaugten vor sich geht, so daß man bei der nun folgenden Neutralisation im ersten Falle mit weniger Natronlauge auskommt. Wodurch aber eine solche Erleichterung des Auswaschens bei vorgelaugten sauren Destillaten bedingt wird, ist noch unaufgeklärt; wahrscheinlich sind es die in kleinen Mengen gebildeten sulfonierten Naphthensäuren, die bei den nicht vorgelaugten Destillaten das Auswaschen erschweren.

Das vorgelaugte und mit Säure gereinigte Destillat muß, wie gesagt, noch mit Wasser und dann mit Natronlauge nachgewaschen werden, da sich bei der Säurereinigung verschiedene Sulfosäuren und Ätherschwefelsäuren bilden, die sich durch Wasser allein nicht ausscheiden lassen. Der ganze Raffinationsprozeß verläuft somit beim Vorlaugen nicht in zwei, sondern in drei Phasen, und erfordert dementsprechend drei übereinanderstehende Agitatoren, bzw. muß das saure Destillat in den ersten Agitator zurückgepumpt und hier von neuem mit Wasser und Natronlauge behandelt werden. Diese Komplikation des Prozesses ist der Grund, weshalb die Raffination mit Vorlaugen, trotz der erwähnten Vorzüge, sich im allgemeinen nicht eingebürgert hat.

Nun noch einige Worte über das andere Reagens, das statt Ätznatron zur Ausscheidung der sauren Bestandteile aus den Erdöldestillaten vorgeschlagen wurde: den Ätzkalk. Ungelöschter Kalk reagiert mit sauren Destillaten äußerst schwach oder auch gar nicht, wohl aber gelöschter, und dieser zwar sowohl in Form von Kalkmilch, wie auch in trocknem Zustande. Der Vorteil des Ätzkalks im Vergleich zu Ätznatron wäre seine große Billigkeit; demgegenüber ist aber auf eine ganze Reihe Nachteile hinzuweisen, die in einem Berichte der Kommission der Technischen Gesellschaft von Baku (1894) folgendermaßen formuliert wurden: Durch Ätzkalk allein läßt sich kein gut brennendes Leuchtöl erzielen, da die Kalksalze der Naphthensäuren sich in Kerosin auflösen und durch Wasser allein sich nicht auswaschen lassen; der Neutralisation mit Ätzkalk muß also eine Nachbehandlung mit etwas

Natronlauge folgen[1]); der Reinigungsprozeß mit Ätzkalk beansprucht viel mehr Zeit als mit Ätznatron; der Kalkschlamm setzt sich langsam ab und läßt sich schwierig aus dem Agitator entfernen; der Ätzkalkverbrauch ist so groß (etwa 3% vom Destillatgewicht im Sommer und 5 bis 6% im Winter), daß dieser Kostenpunkt, trotz des niedrigen Preises des Produkts, nicht ganz unbedeutend ist; die Kalkseifen halten sehr viel (bis 5%) Kerosin in sich zurück. Die Reinigung mit Ätzkalk scheint daher überall außer Gebrauch gekommen zu sein[2]).

3. Resultate der Raffination.

Im vorhergehenden sind die Veränderungen besprochen worden, die die Erdölprodukte bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Natronlauge in ihrer chemischen Zusammensetzung erleiden. Es muß nun noch einiges darüber gesagt werden, welchen Einfluß die Raffination auf die physikalischen Eigenschaften der Erdölprodukte ausübt, sowie welche Verluste am Ausgangsmaterial sie nach sich zieht.

Die physikalischen Eigenschaften, die für die Beurteilung der Erdölprodukte in Frage kommen und durch Raffination sich verändern lassen, sind: Farbe, spezifisches Gewicht, Flammpunkt und Zähigkeit.

Die Farbe der raffinierten Öle ist immer bedeutend heller als die der Rohprodukte, und zwar im allgemeinen um so mehr, mit je größeren Mengen und je stärkerer Säure gereinigt wurde, so daß man gewöhnlich die Farbe eines Öles als ein Kriterium seines Reinheitsgrades ansieht. Sehr interessant sind die Farbenveränderungen, die während des Raffinationsprozesses selbst auftreten. Das sogenannte saure, d. h. mit Schwefelsäure behandelte, aber noch nicht neutralisierte Öl ist nämlich noch sehr dunkel und hat einen stark blauen Stich, der besonders schön bei den russischen Schmierölen hervortritt; erst bei der nachfolgenden Neutralisation schlägt die Farbe um und hellt sich das Öl auf. Die Ursache dieser Erscheinung ist noch nicht aufgeklärt; ich glaube, sie in den winzig kleinen, im Öl suspendierten Partikelchen von Säureteer suchen zu müssen, da der erwähnte Farbenumschlag auch durch Schütteln des sauren Destillats mit Wasser, oder auch durch Filtrieren erreicht werden kann.

Das spezifische Gewicht nimmt im allgemeinen bei den Produkten der normalen Destillation nach der Raffination ab, und zwar um so mehr, je reicher das Rohprodukt an hochmolekularen ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder Asphaltstoffen ist. Bei gewöhnlicher Raffi-

[1]) Demgegenüber ist allerdings zu bemerken, daß Schulz (Petroleum 5, 86) bei der Behandlung eines sehr schwach sauren Kerosindestillates von Boryslaw mit Ätzkalk allein, ohne Natronlauge, ein ganz normal brennendes Leuchtöl erhalten hat.

[2]) Zu erwähnen wäre eine ältere Beobachtung Stepanows (Bakuer Trudi 1898, 300), daß die Kalknaphthenseifen bei der Neutralisaton von Kerosin eine gelb gefärbte flüssige Substanz zurückhalten, schwerer und viskoser als Kerosin, mit schwachem Terpentingeruch. Ob diese Substanz erst durch Oxydation in Gegenwart von Kalk entsteht oder ob sie bereits im rohen oder in dem mit Säure behandelten Destillat enthalten ist und von Kalkseife adsorbiert wird, läßt sich nicht sagen.

nation mit konzentrierter Schwefelsäure ist diese Abnahme nicht groß und beträgt z. B. für Kerosindestillat aus Bakuschem Rohöl etwa 0,0005, für Schmieröle 0,003 bis 0,004; bei der Reinigung von Benzindestillaten kann sogar das spezifische Gewicht infolge von Verdunstung eine kleine Zunahme erfahren. Viel größer ist natürlich die Abnahme des spezifischen Gewichts bei energischerer Behandlung der Erdöldestillate mit rauchender Schwefelsäure; so z. B. fällt das spezifische Gewicht des Maschinenöldestillates bei erschöpfender Behandlung mit rauchender Säure zwecks Umwandlung in ganz farbloses „Weißöl" von etwa 0,905 auf etwa 0,885. Sehr groß ist auch die Abnahme des spezifischen Gewichts bei solchen Leuchtöldestillaten, die an aromatischen Kohlenwasserstoffen reich sind; so z. B. war das spezifische Gewicht eines rumänischen Kerosindestillats nach der Behandlung mit 30% rauchender Säure von 0,819 auf 0,804 gefallen.

Theoretisch viel interessanter sind jene Fälle, wo die Behandlung mit Schwefeläure nicht eine Ab-, sondern eine Zunahme des spezifischen Gewichts nach sich zieht, was bei den Produkten der destruktiven Destillation zu beobachten ist. So z. B. fand Semjenow[1]) bei der Reinigung eines durch das Kraken von Masut erhaltenen Kerosins mit 10% konzentrierter Schwefelsäure ein Anwachsen des spez. Gew. von 0,815 auf 0,820. Solches Verhalten kann, wie schon oben gesagt, durch Polymerisierung der bei dem Kraking gebildeten ungesättigten Verbindungen erklärt werden, wobei schwerere, in konzentrierter Schwefelsäure unlösliche Produkte gesättigten Charakters entstehen. Zum Teil kann auch die Ausscheidung der leichten Zersetzungsprodukte durch Schwefelsäure die Ursache der Zunahme des spezifischen Gewichts sein.

Der Flammpunkt der Produkte der normalen Destillation bleibt nach gewöhnlicher Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure entweder unverändert oder — bei den Schmieröldestillaten — wächst um einige Grade infolge der Ausscheidung der flüchtigeren ungesättigten Zersetzungsprodukte. Bei der Behandlung mit größeren Mengen rauchender Säure nimmt der Flammpunkt dagegen um einige Grade ab, da in diesem Falle ein großer Teil der höher molekularen und schwer flüchtigen Bestandteile von der Säure weggelöst wird. Sehr groß ist die Zunahme des Flammpunkts bei der Raffination der Produkte der destruktiven Destillation, die viel niedrig siedende ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten und von diesen bei der Reinigung befreit werden; nach einer Beobachtung Semjenows (l. c.) ist dieser Einfluß der Raffination um so größer, um je leichteres Produkt es sich handelt; so z. B. war der Flammpunkt bei einem Krakingdestillat vom spez. Gew. 0,750 von 10 auf 20°, dagegen bei einem Destillat 0,832 nur von 78 auf 83° gestiegen.

Es kann vorkommen, daß auch bei gewöhnlicher Destillation mit Wasserdampf die Zersetzung so stark, oder aber der Gehalt an leichtflüchtigen ungesättigten Verbindungen schon im Rohöl so groß ist, daß die Säurereinigung den Flammpunkt und das spezifische Gewicht

[1]) Techn. Sbornik 1893, 169.

des Kerosindestillats merklich erhöht. Solcher Fall wurde z. B. im Laboratorium der Gesellschaft Gebr. Nobel bei der Dampfdestillation des Tschelekewer Erdöls beobachtet: der Flammpunkt des Kerosindestillates nahm nach Behandlung mit 0,5 % H_2SO_4 um 2 bis 3°, das spez. Gew. um 0,0002 bis 0,0018 zu.

Die Zähigkeit nimmt bei der gewöhnlichen Raffination merklich ab, und zwar um so mehr, je viskoser das Destillat ist, wie es z. B. aus folgenden Zahlen für Schmieröldestillate aus Balachanyerdöl zu ersehen ist:

	roh		raffiniert	
	Spez. Gew.	E_{50}	Spez. Gew.	E_{50}
Spindelöl	0,9011	3,02	0,8980	2,98
„	0,9040	3,16	0,9000	3,10
Maschinenöl . . .	0,9119	6,89	0,9085	6,77
Zylinderöl	0,9170	16,77	0,9122	14,45

Noch viel stärker fällt die Zähigkeit bei der Reinigung von asphaltreichen Erdölrückständen, sowie auch bei der Behandlung von Destillaten mit rauchender Schwefelsäure; in letzterem Falle z. B. werden aus einem Öl von $E_{50} = 6{,}5$ „Weißöle" von $E_{50} = 4{,}0$ bis 4,5 erhalten.

Was die Öle betrifft, die bei der Destillation unter Zersetzung erhalten werden, so ist hier eine Zunahme der Viskosität nach der Reinigung möglich, zum Teil dank der Bildung von öllöslichen Polymerisationsprodukten, zum Teil infolgedessen, daß leichte ungesättigte Zersetzungsprodukte, welche ursprünglich das Öl verdünnten, sich in der Säure auflösen. Die Bildung von öllöslichen Polymerisationsprodukten und die damit zusammenhängende Zunahme der Viskosität sind auch bei der Reinigung der Produkte der normalen Dampfdestillation nicht ausgeschlossen, namentlich bei der Behandlung der Rückstände (Masut und Goudron) mit nicht zu großen Mengen Säure (durch überschüssige Säure werden die primären Polymerisationsprodukte entweder in kompliziertere, im Öl nicht lösliche Verbindungen umgewandelt, oder gehen aus dem Öl in die Säurelösung über). So z. B. stieg bei Behandlung eines Masuts mit 3 % Schwefelsäure seine Viskosität von $E_{50} = 9{,}21$ auf $E_{50} = 10{,}01$; im Ölgoudron, nach Einwirkung von 5 % H_2SO_4 stieg die Viskosität von $E_{100} = 8{,}65$ auf $E_{100} = 10{,}14$ (so wie auch das spez. Gew. von 0,929 auf 0,935).

Die Reinigung der paraffinhaltigen Produkte übt einen merklichen Einfluß auf ihren Stockpunkt aus; dieser Einfluß hat seine Ursache darin, daß die Harze und dergleichen Stoffe die Kristallisation des Paraffins verhindern und es entweder in Lösung oder vielleicht im Zustande feinster Zerstäubung festhalten. Deshalb kommt es öfters vor, daß bei ein und derselben Temperatur das Rohdestillat vollkommen klar ist, in gereinigtem Zustande aber, d. h. nach der Entfernung von Harzen, eine Ausscheidung von Paraffinkristallen oder -flocken zeigt; dementsprechend gefriert das gereinigte Öl schon bei höherer Temperatur, als das ungereinigte. Ebenso steigt auch der Schmelzpunkt solcher Produkte, wie z. B. Vaselin, nach der Säurereinigung, und manchmal sogar sehr bedeutend — auf 5° oder mehr.

Was die chemischen Veränderungen betrifft, welche die saure und alkalische Reinigung der Erdölprodukte begleiten, so äußern sie sich vor allem darin, daß alle sauren und basischen Stoffe vollständig, Harze, ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe teilweise entfernt werden. Bei energischer Behandlung mit rauchender Säure können auch diese Kohlenwasserstoffe und Harze vollständig entfernt werden, was sich in vollkommener Entfärbung des Produkts und dem Verschwinden seiner Jodzahl äußert. Bei gewöhnlicher Reinigung mit starker Schwefelsäure ist die Ausscheidung der Harze und anderer ungesättigter Verbindungen (selbstverständlich auch der aromatischen Kohlenwasserstoffe) bei weitem nicht vollständig. So z. B. fällt bei den Öldestillaten von Baku die Jodzahl bei gewöhnlicher Reinigung mit ein paar Prozent Säure nur um 25 bis 50%; bei amerikanischen Destillaten fand Gräfe[1]), daß sogar bei großem Überschuß an gewöhnlicher Schwefelsäure die Jodzahl nicht verschwindet, sondern einer gewissen, verhältnismäßig hohen Grenze zustrebt; so z. B. betrug die Jodzahl in einem amerikanischen Rohdestillat 10,9, nach Behandlung mit 20 Volumenprozent H_2SO_4 — 6,85, nach Behandlung mit 50% H_2SO_4 — immer noch 6,75. Was den Gehalt von Harz- und Asphaltstoffen betrifft, so können die letzteren schon mit verhältnismäßig kleinen Mengen starker Säure entzogen werden; die Harze aber werden im gereinigten Öl sehr hartnäckig zurückgehalten, wie es aus folgendem Beispiel zu ersehen ist:

	Hartasphalt %	gesamte Harz- und Asphaltstoffe (durch Extraktion mit Floridin bestimmt) in %
Ölgoudron roh	1,05	32,3
„ gereinigt mit 15% H_2SO_4	0,00	21,8

Die übliche Reinigung durch Säuren und Alkali äußert sich an der chemischen Zusammensetzung der Erdölprodukte, außer der Abnahme der Jodzahl und des Gehalts von harzigen und dergleichen Stoffen, noch darin, daß Schwefelsäureester und gewisse Aschenbestandteile in den Raffinaten auftreten. Bezüglich der ersteren ist das Notwendige schon früher gesagt worden. Über den Gehalt von Asche in den gereinigten Produkten muß ich aber folgendes bemerken. Schon die Destillate selbst enthalten einige, obwohl ganz unbedeutende, Mengen Asche, welche beinahe ausschließlich aus Eisenoxyd besteht. Es ist möglich, daß ein Teil dieses Eisens bei der Reinigung durch Säure aus dem Öl entfernt wird; dafür aber werden gewisse Mengen Seife der Naphthen- und Sulfosäuren, sowie auch etwas schwefelsaures Natron im Öl zurückgehalten. Diese Mengen sind selbstverständlich um so geringer, je gewissenhafter das Auswaschen des gereinigten und neutralisierten Öles ausgeführt worden war; aber auch sehr gut ausgewaschene Produkte hinterlassen beim Verbrennen merkliche Mengen Asche, welche neben Eisenoxyd, hauptsächlich schwefelsaures, in kleiner Proportion aber auch kohlensaures Natron, unter Umständen auch Kalk und Magnesiumoxyd[2]) enthält. Das kohlensaure Natron stammt

[1]) Petroleum 1, 1. [2]) So war z. B. die Zusammensetzung der Asche vom

augenscheinlich aus den nach dem Auswaschen im Öl noch gebliebenen Naphthenseifen; das schwefelsaure kann schon als solches im Öl enthalten sein[1]), entsteht aber hauptsächlich erst beim Veraschen aus Sulfosalzen[2]); Kalk und Magnesiumoxyd geraten ins Öl (als Seifen) nur in dem Falle, wenn sie im Ätznatron, welches zur Neutralisation und zum Auswaschen gebraucht wurde, enthalten waren.

Ein mehr oder weniger bedeutender Gehalt von Asche in den Erdölprodukten ist ganz unzulässig, weil er bei ihrem Gebrauch meistenteils schädlich wirkt. Im Kerosin verstopft die Asche die Poren des Dochtes und verhindert das richtige Brennen; in Zylinderölen tragen die aschenbildenden Stoffe zur Bildung schädlicher Rückstände bei usw. Außerdem können Seifen und Salze beim längeren Stehen des Öles aus demselben ausfallen, eine Trübung und sogar eine Bildung von Flocken und Satzbildung hervorrufen[3]). Deshalb muß in gut gereinigten Produkten der Gehalt von Asche nicht gewisse Grenzen übersteigen; die Gesellschaft Gebr. Nobel hielt sich an folgende Normen:

	nicht über
Kerosin	0,001 %
Maschinenöl	1,01 %
Gewöhnliches Zylinderöl	0,02 %
Viskosine (Öle für überhitzten Dampf)	0,1 bis 0,2 %

Maschinenöl der Gesellschaft Gebr. Nobel in drei durchschnittlichen Jahresproben, nach der Untersuchung L. Berkhahns, folgende:

Na_2SO_4	77,7 bis 84,4 %
Na_2CO_3	1,0 „ 1,6 %
$Fe_2O_3 + CaO$	14,7 „ 20,5 %

wobei das Verhältnis $CaO : Fe_2O_3$ ungefähr 1 : (4 bis 5) war.

[1]) Ich habe eine Probe Maschinenöl in Händen gehabt, welche lange Zeit ruhig aufbewahrt worden war, worin sich ziemlich zahlreiche nadelförmige Kristalle von Na_2SO_4 ausgebildet haben; das Sulfat war wahrscheinlich ursprünglich im Öl in feinst verteiltem Zustande, als Trübung oder kolloid gelöst, enthalten und hat sich erst beim langen Stehen auskristallisiert.

[2]) Ein solcher Ursprung des Sulfats in der Asche wird dadurch bewiesen, daß der heiße wässerige Auszug des gereinigten Öles gewöhnlich die Schwefelsäurereaktion nicht zeigt; wenn man aber diesen Auszug vollständig verdampfen läßt, so verkohlt der Rückstand beim Glühen und gibt nachher schon die Reaktion mit Barium. Beim Kochen, statt Wasser, mit Ätznatron kann die Schwefelsäure schon im Auszuge selbst gefunden werden, d. h. das Erhitzen mit Natron ruft die Abspaltung der Schwefelsäure hervor; somit ist es möglich, daß wir es hier nicht mit Sulfosalzen, sondern mit Schwefelsäureestern zu tun haben.

[3]) Zu der Trübung und Flockenbildung trägt die Luftfeuchtigkeit bei, denn die Seifen, welche im wasserfreien Zustande ein gewisses Löslichkeitsvermögen im Öl besitzen, fallen aus der Lösung aus, wenn sie die Feuchtigkeit der Luft in sich aufgenommen haben. Dieselbe Erscheinung der Trübung und Flockung kann auch der Gehalt von Paraffin hervorrufen, welches beim Aufbewahren des Öles, schon bei einer geringen Temperaturerniedrigung, sich aus der Lösung in Form von Flocken ausscheidet. Ob der Rückstand von Seife oder Paraffin stammt, ist am besten zu erkennen, indem man womöglich das ganze Öl vom Rückstand abgießt und den letzteren erwärmt; das Paraffin schmilzt dabei, die Seife nicht. Die Trübung kann auch in einem seifen- und paraffinfreien Öl durch zufällig hineingeratenes Wasser entstehen; solches Öl läßt sich leicht durch Erwärmen auf 70 bis 80° und Durchblasen von Luft entwässern und muß dann auch beim Abkühlen und längerem Aufbewahren ganz klar bleiben.

Die Raffination der Erdölprodukte ist natürlich, wie jede Raffination, schon deshalb mit Verlusten im Gewichte des zu reinigenden Produktes verbunden, weil eben die Ausscheidung der schädlichen Bestandteile das Wesen dieses Prozesses ausmacht. Bei dem allgemein üblichen, oben beschriebenen Raffinationsprozeß mit Schwefelsäure und Ätznatron hat man aber leider nicht nur mit diesen unvermeidlichen, zum Erfolg des Prozesses gehörenden Verlusten, sondern auch mit solchen des wertvollen Produktes selbst zu rechnen. Es reißen nämlich sowohl die Säureteere, wie die alkalischen Laugen mehr oder weniger bedeutende Mengen des gereinigten Öles mechanisch mit, die im allgemeinen nur zum kleinen Teil durch Abstehenlassen der Teere bzw. Laugen wiedergewonnen werden können. Bei den Säureteeren ist der Gehalt an mitgerissenen (bzw. kolloidal aufgenommenen) Ölen fast gar nicht untersucht worden, scheint aber im allgemeinen nicht so ganz klein zu sein.

Noch mehr ist dies der Fall bei den alkalischen Laugen. Diese — also alkalische Naphthenseifenlösungen — vermögen ganz bedeutende Mengen Kohlenwasserstoffe in Lösung zu halten, und ist dieses Vermögen um so größer, je höher in der Reihe der Destillate wir hinaufsteigen. Das aus vollständig abgestandenen und klaren (bzw. schwach opaleszierenden, aber durch Filtrieren nicht weiter zu klärenden) Laugen von der Kerosinreinigung ausgeschiedene Rohsäurengemisch enthält bis 6 % Kerosin, aus Laugen von der Maschinenölreinigung — bis 60 und mehr % Öl. Das Lösungsvermögen für Kohlenwasserstoffe steigt mit der Konzentration der Seifenlauge; hat man z. B. ein Kerosindestillat mit starker Natronlauge gereinigt und versetzt die klare, gut abgestandene Lauge mit Wasser, so scheidet sich ziemlich viel Kerosin ab; aus diesem Grunde ist es vorteilhafter, Kerosin mit nicht zu starker Natronlauge zu reinigen. Bei den Laugen von der Schmierölreinigung kommen noch die Mengen Öl hinzu, die in Form von Emulsion aufgenommen und zurückgehalten werden, so daß hier das Öl gewöhnlich das Mehrfache der eigentlich allein auszuscheidenden Naphthensäuren ausmacht. Die Totalverluste bei der Raffination der Erdölprodukte hängen stark ab einerseits von der Qualität des Ausgangsmaterials, andererseits von der Stärke und Proportion der chwefelsäure. In Baku betragen sie durchschnittlich für:

Benzin . .	etwa 1 %	
Kerosin . .	2 bis $2^1/_2$ %[1])	
Spindelöl .	13 „ 15 %	davon entfallen 5 bis 6 % auf Verluste bei der
Maschinenöl	11 „ 12 %	Säurereinigung, das übrige auf die Neutralisation
Zylinderöl .	etwa 10 %	und Auswaschungen.

[1]) Nach sehr genauen Versuchen L. Berkhahns können diese Verluste bei sorgfältiger Arbeit bedeutend (etwa auf 1,18 bis 1,33 %) heruntergesetzt werden und verteilen sich auf verschiedene Operationen folgenderweise (unter Anwendung von 0,5 % H_2SO_4):

Behandlung mit H_2SO_4, als Säuregoudron	0,11 bis 0,18 %
Auswaschen der Säure mit Wasser . . .	0,15 bis 0,17 %
Neutralisation mit Natronlauge	0,84 bis 0,89 %
Auswaschen der Seifen mit Wasser. . .	0,06 bis 0,09 %

Ähnliche Zahlen werden auch von Halaceanu für rumänische Öle angegeben. Die größeren Verluste bei der Reinigung von Spindelöl in Vergleich zu höheren Schmierölen erklären sich durch stärkere Emulsionbildung bei der alkalischen Reinigung, was seinerseits vom höheren Gehalt des Spindelöls an Naphthensäuren abzuhängen scheint.

4. Verwertung der Raffinationsabfälle.

Die Vollständigkeit der Verwertung sogenannter Abfälle kann fast immer als ein Maßstab für den Entwicklungsgrad einer Industrie gelten. Eine neue Industrie, solange sie noch in den Kinderschuhen steckt, richtet ihre Aufmerksamkeit auf die rationelle Ausbildung der Verfahren zur Herstellung ihrer eigentlichen Produkte. Die Stoffe, die nebenbei als sogenannte Abfälle erhalten werden, fangen erst in dem Maße an Bedeutung zu gewinnen, als die steigende Konkurrenz und andere ökonomische Umstände eine möglichst weitgehende Verbilligung der Fabrikation zur dringenden Notwendigkeit machen; dann lenkt die Industrie ihr Augenmerk auf die früher ihr nur lästig gewesener Abfallstoffe und findet hier sehr oft eine ganz wesentliche Gewinnsquelle. Eklatante Beispiele eines solchen Entwicklungsganges zeigt uns die Geschichte der Erdölindustrie in Baku. Solange man aus dem Erdöl nur Kerosin zu gewinnen verstand und bevor die Vorrichtung zum Verheizen des flüssigen Heizmaterials, die sogenannte Forsunka, erfunden worden war, hat man die Erdölrückstände (Masut) als einen höchst lästigen Abfallstoff angesehen, mit dem man nichts anzufangen wußte und den man daher entweder ins Meer fließen oder in besonderen Gruben verbrennen ließ. Jetzt ist bekanntlich Masut einerseits als Ausgangsprodukt zur Herstellung von Schmierölen, andererseits als Heizstoff eines der wichtigsten Erzeugnisse der Erdölindustrie geworden, und in den letzten Jahren hat es die Konstellation der ökonomischen Verhältnisse in Baku mit sich gebracht, daß man meist nicht die gesamten Kerosinfraktionen aus dem Rohöl abtreibt, sondern einen guten Teil davon mit Absicht im Masut beläßt und somit als solches auf den Markt bringt. Dieselbe Geschichte wiederholte sich mit den leichtesten, sogenannten Gasolinfraktionen des Erdöls. Noch vor 20 Jahren war Gasolin in Baku meist als ein störender, feuergefährlicher Abfall betrachtet und im besten Falle zum Heizen verwendet. Gegenwärtig ist die Verarbeitung von Gasolin zu Benzin einer der gewinnreichsten Zweige der Erdölindustrie. Der „Abfallstoff" von gestern ist heute zum wertvollen Handelsprodukt geworden.

In folgenden Zeilen will ich nun die wichtigsten Vorschläge besprechen, die eine ähnliche Metamorphose der als Abfälle der Raffination bezeichneten Stoffe zu wertvollen Produkten bezwecken. Die Zahl dieser Vorschläge ist sehr groß; mehrere davon haben sich in der Praxis bewährt und eingebürgert, und gegenwärtig können wohl

---

Wie man sieht, wird der Hauptverlust durch alkalische Reinigung verursacht, was durch den relativ hohen Gehalt des Kerosindestillats (aus Balachanyrohöl) an Naphthensäuren bedingt wird.

die meisten Abfallstoffe der Raffination eine nützliche Verwertung finden. Im allgemeinen ist aber die Art solcher Verwertung noch recht primitiv, und die Aufgabe der weiteren Durcharbeitung dieses Gebietes scheint mir sehr aussichtsreich zu sein.

Säureabfälle. Die Abfälle, die man bei der Säurereinigung von Erdölprodukten erhält, sogenannte Säureteere, sind sehr verschieden, in Abhängigkeit einerseits von der Art des Mineralöls, andererseits von der Stärke der Schwefelsäure. Man kann drei Hauptgruppen der Säureteere unterscheiden: 1. Abfälle der Benzin- und Kerosinreinigung nach Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure; 2. Abfälle der Schmieröle und anderer schwerer Erdölprodukte nach Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure; 3. Abfälle nach Reinigung verschiedener Erdölprodukte mit rauchender Schwefelsäure.

1. Die Abfälle der Kerosinreinigung stellen gewöhnlich ziemlich leicht fließende, schwarz gefärbte Teere vor, mit stechendem saurem Geruch. Da der Teer sehr viel freie Schwefelsäure enthält, so findet beim Verdünnen mit Wasser eine Trennung in zwei, bzw. drei Schichten statt; unten sammelt sich die durch gelöste organische Bestandteile braun gefärbte Säure, oben schwimmt ein mehr oder weniger dickes Öl auf, das aus polymerisierten, verharzten, geschwefelten und anderen Produkten der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Rohdestillat besteht; zwischen diesen beiden Hauptschichten können sich, als eine dünne dritte Schicht, die schwarzen, zähen, wasserlöslichen Sulfo- und Ätherschwefelsäuren einlagern; ein Teil dieser Säuren, sowie eventuell die Stickstoffbasen, bleiben in der unteren Schwefelsäureschicht gelöst, und wenn der Teer mit einer genügenden Menge Wasser versetzt worden war, so bleibt diese Mittelschicht überhaupt aus.

Die nähere Zusammensetzung kann natürlich bei den Säureteeren verschiedener Provenienz sehr verschieden sein. Nach einer Angabe von Pilat und Starkel[1]) enthalten die Säureteere von der Raffination der galizischen Kerosindestillate 10 bis 30% organischen Goudrons, 52,1 bis 62,8% freier Schwefelsäure (durch Barium fällbar) und bis 8% Schwefelsäure in Form von Sulfosäuren. Diese Zusammensetzung der Säureteere änderte sich weder nach 30stündigem Durchblasen mit Luft, noch nach einem 1 Monat langen Aufbewahren. In einem Säureteer von der Raffination des russischen Kerosindestillates fand ich 16,4% organischen Goudrons, 62,4% freier Schwefelsäure und nur 2,1% SO_4H_2 in Form von Sulfosäuren, bzw. Ätherschwefelsäuren; beim Kochen des mit Wasser versetzten Säureteers ließen sich mit Wasserdampf 7,7% eines angenehm pfefferminzartig riechenden Öles abtreiben; das Öl reagierte energisch mit Brom, Salpetersäure, $KMnO_4$ u. dgl., und dürfte zum Teil den auf ähnlichem Wege von Markownikow erhaltenen sauerstoffhaltigen Verbindungen — wahrscheinlich tertiären Alkoholen[1]) — verwandt sein. Daß dieses Öl zum größten Teil durch Zersetzung von Sulfo- und Ätherschwefelsäuren entstanden war, folgt daraus, daß die Menge des Goudrons nach dem Kochen nahezu unverändert ge-

[1]) Petroleum 6, 2177.

blieben, während der Gehalt an freier Schwefelsäure (natürlich nach Herstellung des ursprünglichen Volumens) von 62,4 auf 64,1% gestiegen war. Beim Fraktionieren dieses Öles gingen 12,4% bis 150° und 59,5% von 150 bis 200° über.

Die leichte Scheidung des Säureteers in Schwefelsäure einerseits und den organischen Rest andererseits erlaubt eine getrennte Verwertung dieser beiden Teerbestandteile.

Es könnte nun scheinen, daß die Verwertung der Säure keine weiteren Schwierigkeiten biete und am einfachsten auf dem Wege der direkten Konzentration geschehen würde. In Wirklichkeit aber stößt die Ausführung dieses Prozesses auf nicht unerhebliche Hindernisse, die dadurch bedingt sind, daß die mit Wasser ausgeschiedene Säure, neben Sulfosäuren und Salzen der Stickstoffbasen, auch noch beträchtliche Mengen Teerstoffe in sich gelöst enthält. Beim Eindampfen der Säure scheiden sich diese Teerstoffe allmählich aus und müssen fortwährend abgeschöpft werden; diese Ausscheidung ist aber bei weitem nicht vollständig, und die durch direkte Konzentration erhaltene Schwefelsäure ist daher ganz dunkel gefärbt und noch reich an Teerstoffen. Während der Konzentration der Säure findet auch eine Oxydation der organischen Stoffe unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure statt; je weiter man konzentriert, um so energischer geht natürlich diese Oxydation vor sich, und da die vollständige Oxydation einer organischen Substanz auf je 1 Teil Kohlenstoff über 16 Teile Schwefelsäure verbraucht, werden die Verluste an Säure allmählich so groß, daß man auf diese Weise zu höheren Konzentrationen praktisch nicht gelangen kann. Man ist daher gezwungen, die einigermaßen konzentrierte Säure wiederum mit Wasser zu verdünnen, wobei sich von neuem Teerstoffe ausscheiden lassen, dann von neuem zu konzentrieren und diese Operation eventuell mehrmals zu wiederholen. Es müssen somit beim Regenerationsprozeß der Schwefelsäure aus dem Säureteer ganz merkwürdige Veränderungen mit den gelösten Teerstoffen vor sich gehen, da die Stoffe, die nach dem ersten Versetzen des Säureteers mit Wasser in der verdünnten Säure in Lösung zurückbleiben, ihre Löslichkeit während der Konzentration einbüßen; leider sind die dabei sich abspielenden chemischen Vorgänge noch gar nicht untersucht worden.

Aber auch durch wiederholtes Versetzen der Säure mit Wasser lassen sich nicht alle Teerstoffe ausscheiden, so daß man selbst nach mehrfacher Wiederholung der Operation eine dunkle Säure erhält. Es sind daher verschiedene Vorschläge gemacht worden, die Abfallsäure nach

---

[1]) Tichwinski und Pjatakow (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1910, 721) haben aus dem Zersetzungsprodukt des sauren Kerosingoudrons mit Wasser ein zwischen 115 bis 275° siedendes Gemisch von Ketonen erhalten, aus welchem ein Keton

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2—CO \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad > CHCH_3, \\ CH_2—CH_2—CH_2 \end{array}$$

in Form seines bei 133° schmelzenden Semikarbazons, isoliert werden konnte.

Verdünnen mit Wasser und Abscheidung der Hauptmenge von Teerstoffen, mittels Elektrolyse oder Dialyse oder Kohle u. dgl. zu entfärben; mit verdünnter Säure gelingt dieses ganz gut; beim weiteren Eindampfen tritt aber wieder eine Färbung auf, als Folge von Oxydation der gelösten organischen Stoffe durch Schwefelsäure. Immerhin findet die regenerierte, sogenannte „schwarze" Schwefelsäure Anwendung zur Reinigung von Erdölprodukten und, wie es scheint, kann man sie besonders zur Raffination von Schmierölen ganz gut gebrauchen. Bei der Reinigung von Kerosindestillaten bietet die Verwendung der schwarzen Säure, wie Hausmann[1]) berichtet, den Übelstand, daß ein Teil der in der Säure noch vorhandenen Sulfosäuren sich in Kerosin auflöst, was bei der nachfolgenden Neutralisation einen größeren Verbrauch an Natronlauge nach sich zieht. Bei der Analyse einer solchen regenerierten Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,846 fand Hausmann: 94,64% SO_4H_2, 2,1% Sulfosäuren und 0,82% Asphaltstoffe.

Ein geistreiches Verfahren zur Darstellung von ganz reiner konzentrierter Schwefelsäure aus Säureteer haben Blacher und Stenzel ausgearbeitet[2]): man läßt die auf etwa 60% Bé konzentrierte schwarze Säure in eine Retorte mit reiner, über 300° erhitzter Schwefelsäure langsam einfließen und leitet gleichzeitig Luft durch; es findet eine vollständige Verbrennung der organischen Stoffe zu CO_2 statt und ganz reine Schwefelsäure destilliert über; da dabei nur Spuren schwefliger Säure entstehen, muß entweder die Oxydatiou der organischen Stoffe direkt durch den Luftsauerstoff geschehen oder auf Kosten der Schwefelsäure vor sich gehen, dann aber das gebildete Schwefeldioxyd durch den Luftsauerstoff sofort wieder oxydiert werden. Dieser Prozeß geht noch viel glatter vor sich, wenn man nach dem Vorschlage v. Pilats[3]) der destillierenden Säure etwas Quecksilbersulfat, bzw. Quecksilber zusetzt; die günstige katalytische Wirkung des Quecksilbers bei der Oxydation von organischen Stoffen durch Schwefelsäure ist ja übrigens auch aus dem Kjeldalschen Stickstoffbestimmungsverfahren, sowie aus dem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur Herstellung von Phthalsäure aus Naphthalin bekannt.

Die schwarze Säure kann in vielen Fällen auch direkt, statt reiner konzentrierter Schwefelsäure, Verwendung finden, so zur Herstellung von Superphosphat, allerlei Salzen u. dgl.

Der organische Teil des Säureteers, der sich aus diesem durch Zusatz von Wasser ausscheiden läßt, besteht aus Polymerisierungs- und anderen Produkten der Einwirkung der Schwefelsäure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Asphalt- und Harzstoffe usw. Seine nähere Zusammensetzung ist bisher kaum untersucht worden. Die einzige Verwertung, die dieser Teer bisher gefunden hat, ist die Darstellung von künstlichem Asphalt durch Abtreiben der flüchtigen Bestandteile, eventuell unter gleichzeitiger Oxydation mit Luftsauerstoff; im letzteren

---

[1]) Petroleum 6, 2301.

[2]) D.R.P. 221655 der Steaua-Romana-Ges.; vgl. auch Wispek, Petroleum 6, 1045. [3]) Privatmitteilung.

Falle soll man ein elastisches, als Kautschuksurrogat geeignetes Produkt erhalten können.

Sehr interessant ist der Umstand, daß der aus dem Kerosinsäureteer mit Wasser ausgeschiedene, halbflüssige Goudron sich bei längerem Stehen stark verdickt; war er dagegen mit Wasser gründlich ausgewaschen und von Schwefelsäure vollständig befreit, so tritt die Verdickung nicht ein. Einen solchen ausgewaschenen Goudron haben Pilat und Starkel untersucht und gefunden: spez. Gew. 0,948; Flammpunkt nach Brenken 55°; Viskosität $E_{50} = 1{,}3$; fraktionierte Destillation:

Temperatur	%	Spez. Gew.
85 bis 200°	23,66	0,830
200 „ 250°	26,50	0,906
250 „ 280°	14,03	0,960

weiter trat Zersetzung unter reichlicher Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein.

Die Abfallsäure der Benzinreinigung steht im allgemeinen dem Kerosinsäureteer nahe, ist aber bedeutend ärmer an organischen Bestandteilen, daher viel heller und dünnflüssiger.

2. Die Abfälle der Schmierölreinigung unterscheiden sich von den Kerosinabfällen durch ihre dicke, zähe Konsistenz, weshalb sie sich mit Wasser in zwei Schichten nicht scheiden lassen. Die Schwefelsäure läßt sich daher aus diesem Säureteer nur durch wiederholte Auskochungen mit Wasser auswaschen, und wird in solcher Verdünnung erhalten, daß ihre Regeneration sich im allgemeinen als nicht lohnend erweist. Der organische Teil des Säureteers von der Schmierölreinigung eignet sich dagegen, dank eben seiner Zähigkeit, sehr gut zur Fabrikation von künstlichem Asphalt. Die Säureteere von der Paraffinreinigung stehen den Schmierölen nahe.

Die Säureteere von der Schmierölraffination verändern sich beim Aufbewahren ziemlich schnell, und zwar werden sie nicht nur fester, sondern es ändert sich auch ihr Gehalt an freier Schwefelsäure. So z. B. habe ich in einem von der Raffination eines Ölgoudrons mit 10 % SO_4H_2 gewonnenen Säureteer folgende Mengen freier Schwefelsäure gefunden:

am 1. Tage 6,5 %
„ 3. „ 2,4 %
„ 7. „ 9,47 %

Ein sehr hübsches Verfahren zur Aufarbeitung von Säureteeren der Schmierölraffination haben, unabhängig voneinander, Schmitz[1]) und Seidenschnur[2]) ausgearbeitet. Das Verfahren beruht darauf, daß die organischen Anteile der gewöhnlichen Säureteere, die in Benzin und dergleichen Mineralien sehr wenig löslich sind, sich von gewissen Lösungsmitteln, wie z. B. Mittel- und Schwerölen des Steinkohlenteers usw., leicht aufnehmen lassen. Man erhält also bei der Behandlung der Säureteere mit diesen Lösungsmitteln einerseits die freigebliebene Schwefelsäure, die nach entsprechender Reinigung und Kon-

[1]) Privatmitteilung. [2]) Petroleum 3, 1175.

zentrierung wieder gebraucht werden kann, andererseits eine Lösung von organischen Polymerisationsprodukten, die sich, nach Abtreiben des Lösungsmittels, zu verschiedenen Zwecken (als Bindemittel für Kleinkohle, Dachpappenimprägnierung, Herstellung von künstlichem Asphalt usw.) eignen. Höchst merkwürdig ist die von Seidenschnur gemachte Beobachtung, daß der Schmierölsäureteer, wenn man ihn mit kleinen Mengen von Wasser fortgesetzt durchknetet und jedesmal vor Einbringen neuer Wassermengen die zur vorhergehenden Behandlung benutzte entfernt, nach 8- bis 12maliger Wiederholung derartiger Behandlung vollständig wasserlöslich wird; aus der wässerigen Lösung soll sich das Wasser wieder verdampfen und dabei wieder ein wasserlösliches Öl gewinnen lassen. Über die Natur dieses ganz eigenartigen Produkts wird leider nichts mitgeteilt.

3. Die Abfälle nach Reinigung mit rauchender Schwefelsäure unterscheiden sich wesentlich von den bisher besprochenen Säureteeren dadurch, daß sie zum großen Teil aus wasserlöslichen Sulfosäuren bestehen. Durch verschiedene Salze sowie Säuren u. dgl. werden die Sulfosäuren aus wässeriger Lösung gefällt; es ist daher möglich, durch geeigneten, nicht zu großen Zusatz von Wasser die freie Schwefelsäure des Säureteers gerade so weit zu verdünnen, daß der Säureteer sich in zwei Schichten trennt; nach Ablassen der unteren Schwefelsäureschicht können die ausgeschiedenen schwarzen, zähen Sulfosäuren in Wasser gelöst werden.

Die Zusammensetzung dieser Sulfosäuren ist je nach dem Ausgangsöl sehr verschieden. Stammt der Teer von der Behandlung der niederen, an aromatischen Kohlenwasserstoffen mehr oder weniger reichen Erdölfraktionen, so bestehen die Sulfosäuren zum großen Teil aus Derivaten dieser Kohlenwasserstoffe. Neben diesen — und zwar hauptsächlich bei der Behandlung der mittleren und höheren Erdölfraktionen — werden aber auch andere, eigenartige Sulfosäuren erhalten, die von Spiegel[1]) mit dem Namen Thumenolsulfosäuren bezeichnet und von Dieckhoff[2]) näher untersucht worden sind. Sie sind, wie auch ihre Alkalisalze, in Wasser ziemlich leicht löslich, lassen sich aber aus der Lösung durch Salze und Säuren aussalzen; die Salze der Erdalkalien und Schwermetalle sind in Wasser unlöslich. Die Thumenolsulfosäuren wirken stark reduzierend, führen z. B. Eisenoxyd in Eisenoxydulsalze über, absorbieren leicht Brom, reduzieren Benzoylchlorid in alkalischer Lösung unter Wärmeentwicklung zu Benzaldehyd. Aus wässeriger Leimlösung wird durch Thumenolsulfosäure ein elastischer, fadenziehender, kautschukähnlicher Niederschlag gefällt. Neben Thumenolsulfosäuren werden auch entsprechende Sulfone gebildet, dunkelbraune Öle, die in Ligroin, Äther und Benzol leicht löslich sind; in Wasser sind Sulfone selbst unlöslich, lassen sich aber leicht von wässerigen Thumenolsulfosäurelösungen aufnehmen; sie werden daher beim Versetzen des Säureteers mit Wasser mitgelöst und können aus der Lösung nach Neutralisieren der Säure ausgeäthert werden; durch

[1]) D. R. P. 56401; Chemiker-Zeit. 1891, 772. [2]) Dinglers Journ. 287, 41.

rauchende Schwefelsäure werden sie in Thumenolsulfosäuren übergeführt; der Säureteer ist daher um so reicher an Sulfosäuren und ärmer an Sulfonen, je stärker die zur Raffination benutzte rauchende Schwefelsäure, je länger die Einwirkungsdauer und je höher die Temperatur bei der Reinigung war. Sehr interessant ist der Umstand, daß verschiedene Erdölfraktionen mit rauchender Schwefelsäure Thumenolsulfone und -sulfosäuren mit ganz gleichen Eigenschaften ergeben; auch sind dieselben Thumenolkörper von Dieckhoff bei der Behandlung der Destillate des Kunsterdöls aus Tran mit rauchender Schwefelsäure erhalten worden. Spiegel und Dieckhoff schreiben daher den Thumenolsulfonen aus verschiedenen Ölen dieselbe Formel $(C_{41}H_{67}O)_2SO_2$, den Thumenolsulfosäuren die Formel $C_{41}H_{52}O_2SO_3$ zu; sowohl aber diese Formel selbst, wie auch die Behauptung, daß man es hier mit einheitlichen und für verschiedene Fraktionen gleichen Produkten zu tun hat, sind sehr zweifelhaft. Eine nähere Untersuchung dieser merkwürdigen Produkte wäre jedenfalls von sehr großem Interesse.

Was die Verwertung des nach der Raffination mit rauchender Schwefelsäure abfallenden Säureteers betrifft, so ist wohl das von Berguer ausgearbeitete und von der Ges. Gebr. Nobel patentierte Verfahren[1]) an erster Stelle zu nennen: der Säureteer wird mit gleicher Menge Wasser versetzt und etwa 8 Stunden bei 150 bis 180° im Autoklaven erhitzt; es findet dabei eine Spaltung der Sulfosäuren (in erster Linie wohl der Thumenolsulfosäuren) in Kohlenwasserstoffe und freie Schwefelsäure statt. Nach Frasch[2]) sollen die durch Überführung in Kalziumsalze gereinigten Thumenolsulfosäuren sich zum Färben von Wolle und Seide (gelb bis braun) eignen. Die Gewerkschaft Messel und Helmers[3]) wollten die Thumenolsulfone und Sulfosäuren zu pharmazeutischen Zwecken benutzen.

Zum Kapitel der Verwertung der Abfälle der Säurereinigung gehört auch die Gewinnung von Sulfosäuren nach dem Verfahren Petrows. Wie schon oben gesagt (s. S. 272), findet bei der Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf Erdölprodukte gleichzeitige Oxydation und Sulfonierung gewisser Kohlenwasserstoffe statt, wobei sich Sulfosäuren bilden, die zum Teil im gereinigten Öl gelöst bleiben. Früher wurden diese Säuren zusammen mit Naphthensäuren aus dem Öl bei Neutralisation ausgewaschen und gerieten als Seifen in die alkalischen Abfälle. Petrow fand nun, daß man sie leicht in freiem Zustande extrahieren kann, wenn man das saure Öl mit kleinen Mengen wässerigen Alkohols (mit einem Gehalt von 15 bis 50% Alkohol) behandelt; diese Operation geht sehr leicht, ohne jede Emulsionsbildung, vor sich und ergibt eine wässerig-alkoholische Lösung der Sulfosäuren von der Konsistenz eines mehr oder weniger dicken Sirups. Man kann die Sulfosäuren auch mittels kleiner Mengen Wasser extrahieren (mit Überschuß von Wasser bilden sich leicht Emulsionen); in solchem Falle geht zusammen mit Sulfosäuren sehr viel Öl in die wässerige Lösung über, dessen größter Teil jedoch beim nachfolgenden Hinzu-

[1]) Russ. Priv. 10416. [2]) D. R. P. 87974. [3]) D. R. P. 56401, 65850 und 76128.

fügen von Alkohol (oder Azeton) sich wieder ausscheidet. Somit erhält man auf diese oder jene Weise ein und dasselbe Produkt, welches durchschnittlich etwa 40% Sulfosäuren und etwa 15% Öl enthält und unter der Benennung „Kontakt" in den Handel kommt.

Die Ausscheidung reiner Sulfosäuren aus dem rohen „Kontakt" ist sehr umständlich und übrigens für seine Verwendungen (wenigstens die bis jetzt vorgeschlagenen) ganz unnütz. Das Öl kann aus der wässerig-alkoholischen Lösung mittels Petroläther extrahiert werden, nachdem man die Säuren mit Ätznatron neutralisiert hat; die Natronseifen der Sulfosäuren, die in der Lösung zurückbleiben, werden mit so viel Schwefelsäure versetzt, daß die Lösung noch etwa 30% freier H_2SO_4 enthält (bei dieser Konzentration lassen sich nämlich die Sulfosäuren aus der Lösung aussalzen); die Sulfosäuren werden durch Äther extrahiert, der Ätherauszug mit 30%iger Schwefelsäure ausgewaschen, die dabei in Äther aufgenommene Schwefelsäure mit Ätznatron genau neutralisiert[1]) und die Ätherlösung mit einer solchen Menge ausgeglühten wasserfreien schwefelsauren Natrons versetzt, daß nach Verdampfen des Äthers eine trockene lockere Masse zurückbleibt; aus dieser Masse werden die Sulfosäuren im Soxhlet mit absolutem Äther extrahiert. Nach Abtreiben des Äthers und vorsichtigem Trocknen stellen die reinen Sulfosäuren eine gelbliche, amorphe, sich zu Pulver verreibende Masse vor, die sehr hydroskopisch ist. Beim andauernden Erhitzen bis 70 bis 80° werden sie dunkler und entwickeln schweflige Säure. Im wasserfreien Zustande sind sie in Schwefeläther, in Benzol, in Schwefelkohlenstoff löslich, sowie auch in größerem oder geringerem Grade in verschiedenen Erdöldestillaten; aus Wasserlösungen jedoch sind sie durch diese Lösungsmittel nicht zu extrahieren. Beim Schmelzen mit Alkali bilden sich Phenole, beim Kochen mit Wasser und sogar mit Alkali tritt keine Abspaltung der Schwefelsäure ein, so daß wir es hier mit echten Sulfo- und nicht mit Ätherschwefelsäuren zu tun haben. Ihr einbasischer Charakter wird dadurch bewiesen, daß wenn man genau die Hälfte des zur Neutralisation nötigen Ätznatrons hinzufügt, verdampfen läßt, mit wasserfreiem schwefelsaurem Natron zusammenmischt und mit absolutem Äther extrahiert, durch letzteren nicht saure Salze, sondern die Hälfte der ursprünglichen freien Sulfosäuren aufgenommen werden. Geht man von dem einbasischen Charakter dieser Säuren aus, so ergibt ihr Titrieren (Indikator-Phenolphthalein) das Molekulargewicht = 350, was im Zusammenhang mit den Daten der Elementaranalyse (68,73% C; 7,92% H; 9,48% S) zu der durchschnittlichen Formel $C_{20}H_{27}SO_3H$ führt[2]). Bei fraktionierter Extraktion der Sulfosäuren mit Äther aus ihrem Gemisch mit Na_2SO_4 erhält man die erste Fraktion mit Molekulargewicht 304,5, was im Zusammenhang mit den Daten der Analyse (66,65 bis 66,71% C; 6,98

[1]) Der Gehalt von freier H_2SO_4 im Ätherauszug wird auf die Weise bestimmt, daß man die Ätherlösung wiederholt mit gesättigter Kochsalzlösung behandelt, welch letztere nur H_2SO_4 in sich aufnimmt.

[2]) Mit dieser Formel stimmen auch die Analysen von Barium-, Magnesium-, Silber- und anderen Salzen gut überein.

bis 7,01% H; 10,54% S) der Formel $C_{17}H_{21}SO_3H$ entspricht. Die Kohlenwasserstoffe, welche diesen Sulfosäuren zugrunde liegen, haben somit die allgemeine Formel C_nH_{2n-12}. Sowohl diese Kohlenwasserstoffe (sie können aus den Sulfosäuren durch Abspaltung der Sulfogruppe beim Erhitzen mit Wasser im Autoklave erhalten werden), wie die Säuren selbst reagieren weder mit Permanganat, noch mit Brom, d. h. enthalten keine Doppelbindungen.

Alkalische Salze der Petrowschen Sulfosäuren, wie auch die Säuren selbst, sind im Wasser leicht löslich und tragen einen Seifencharakter; ihre Lösungen schäumen sehr gut, besitzen vorzügliche Waschfähigkeit, bilden starke und beständige Emulsionen mit Mineralölen[1]), lassen sich aussalzen usw. (all diese Eigenschaften kommen auch den Wasserlösungen der freien Säuren zu). Kalksalz löst sich im Wasser nur teilweise, im Alkohol vollständig auf; Bariumsalz löst sich sehr wenig im Wasser, etwas besser im Alkohol, gut im Äther; Magnesiumsalz im heißen Wasser verhältnismäßig leicht. Schwermetallsalze sind im Wasser sehr schwer löslich, dagegen leicht im Alkohol, Äther usw., und können durch Einwirkung freier Sulfosäuren auf Salzlösungen der Metalle mit anderen Säuren erhalten werden.

Alle diese Daten, die wir Schestakow und seinen Mitarbeitern verdanken, beziehen sich auf Sulfosäuren, die sich bei der Reinigung mit rauchender Schwefelsäure aus sogenannten Vaselinöldestillaten bilden, d. h. Destillaten vom spez. Gew. 0,865 bis 0,870.

Säuren einer anderen homologen Reihe wurden von denselben Autoren aus schwererem Öl, nämlich Spindelöl (spez. Gew. 0,900) erhalten. Die Analyse der Salze und die Titration dieser Säuren führte zu der Durchschnittsformel $C_{25}H_{40}SO_3$, entsprechend der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-10}SO_3$[2]). Mit dieser Formel stimmt auch das Molekulargewicht (432,5) des Methylesters überein, welcher mittels Dimethylsulfat erhalten wurde.

Sulfosäuren, sowohl reine wie auch in Form von „Kontakt", stellen ein sehr wertvolles Produkt für die Technik vor. Das Gebiet ihrer Verwendungen verspricht sehr ausgedehnt zu werden. Schon jetzt benutzt man das „Kontakt" mit großem Erfolg in der Fett- und Textilindustrie. In der ersteren dient es zur katalytischen Spaltung der Fette in freie Säuren und Glyzerin (daher seine Benennung), anstatt des bekannten Reaktivs von Twitschell; eine 1%ige Kontaktlösung spaltet 90 bis 95% Fett im Verlauf von 12 bis 15 Stunden. In der Textilindustrie ersetzt das „Kontakt" in vielen Fällen das Türkischrotöl, dient zur Bereitung von Appreturen (dank seiner hydro-

[1]) Hier treffen wir, wie auch bei den Seifen der Naphthensäuren, die interessante Erscheinung, daß in starken Lösungen der Sulfosäuren oder ihrer Seifen die Mineralöle sich zu einer durchsichtigen oder opaleszierenden Flüssigkeit auflösen; wenn man sie aber mit Wasser verdünnt, werden diese Lösungen trübe, milchig und können sogar einen Teil Öl aus sich ausscheiden.

[2]) Etwas überraschend wirkt hier der Umstand, daß die höhere Erdölfraktion unter gleichen Bedingungen ein wasserstoffreicheres Derivat als die niedere liefert: ist es ja die allgemeine Regel, daß der Wasserstoffgehalt von den niederen zu den höheren Erdölfraktionen abnimmt.

lytischen Wirkung auf Stärke), vor allem aber spielt es die Rolle von Seife; besonders wertvoll für Seide und Wolle, welche bekanntlich alkalische Reaktion schlecht vertragen, ist der Umstand, daß Sulfosäuren nicht nur in Form von Seifen, sondern auch in freiem Zustande gute Waschfähigkeit besitzen. In letzterer Zeit hat Petrow das „Kontakt" auch zur Herstellung von festen Kondensationsprodukten mit Formalin und Karbolsäure (in der Art von sogenanntem Backelit) mit Erfolg benutzt.

Natronabfälle. Die Zusammensetzung der Abfallaugen, die man bei der alkalischen Reinigung der Erdölprodukte erhält, ist bereits oben besprochen worden. Für die Verwertung dieser Abfälle kommen natürlich in erster Linie die Naphthensäuren in Betracht. Die Gewinnung dieser Säuren aus Abfallaugen kann am einfachsten mittels Schwefelsäure geschehen, wobei aber das Natron der Seifen in Form von wertlosen Natriumsulfatlösungen verloren geht. Will man diese Verluste vermeiden, so kann man die Seifen der Naphthensäuren nach den, unabhängig voneinander, von Berguer und von mir gemachten Vorschlägen, durch indirekte Elektrolyse in freie Säuren und Ätznatron spalten. Eine direkte Elektrolyse der Abfallaugen stößt auf die Schwierigkeit, daß die an der Anode sich abscheidenden Naphthensäuren hier eine nichtleitende Schicht bilden. Man kann aber, statt der Abfallaugen, eine Natriumsulfatlösung elektrolysieren, bis sich darin einige Prozente freier Schwefelsäure gebildet haben, dann mit dieser sauren Lösung eine entsprechende Portion Abfallauge behandeln, wobei die Naphthensäuren dieser letzteren in Freiheit gesetzt und die freie Schwefelsäure in Sulfat übergeführt wird, die Sulfatlösung nun wiederum elektrolysieren usw. Die Elektrolyse wird entweder in Diaphragmenapparaten (Berguer) oder mittels vertikaler Quecksilbermethoden (Gurwitsch)[1]) ausgeführt; in letzterem Fall wird das Ätznatron der Abfallaugen in ganz reinem Zustande regeneriert.

Es ist auch möglich, Naphthenseifen mittels Kohlensäure (unter Druck) in Natriumkarbonat und Naphthensäuren zu spalten[2]); diese Spaltung ist aber nicht vollständig: es bleiben einerseits ziemlich viel Naphthenseifen (hauptsächlich die der niedrig molekularen) in der Karbonatlösung, andererseits werden nicht freie Naphthensäuren allein, sondern im Gemische mit Naphthenseifen (oder vielleicht saure Seifen?) ausgeschieden.

Die freien Naphthensäuren haben übrigens bisher nur eine beschränkte Verwendung finden können. Die bisher wichtigsten der Naphthensäuren — die Kerosinsäuren — würden sich allerdings einerseits zum Kattundruck, andererseits zur Fabrikation von guten Schmierseifen ausgezeichnet eignen, wenn dem nicht ihr ekelhafter und äußerst festhaftender Geruch im Wege stünde; die zahlreichen Versuche, diesen Geruch zu vernichten, sind bisher erfolglos geblieben[3]). Die Haupt-

[1]) D. R. P. 145749. [2]) Otto: Petroleum. Rev.. 1900, 284.

[3]) Der Geruch der Naphthensäuren aus höheren Fraktionen ist übrigens bedeutend schwächer.

menge der Abfallaugen wird daher nicht auf freie Naphthensäuren, sondern auf Naphthenseifen verarbeitet, was sehr einfach durch Aussalzen mit Kochsalz geschieht[1]); diese Napthenseifen haben in Rußland eine sehr weitgehende Verwendung zur Fabrikation von billigen Seifen (als Zusatz zu tierischen und Pflanzenfetten) gefunden. Diese Seifen enthalten, nach ihrer Aussalzung 30 bis 35% Wasser und besitzen Salbenkonsistenz („Schmierseifen"). Ihre Waschfähigkeit ist recht gut; nach Davidsohn sollen sie Mineralöle besser emulgieren als Talgseife, obwohl sie nicht so stark schäumen. Nach demselben Autor werden Naphthenseifen (aus Kerosindestillat) in wässeriger Lösung bedeutend schwächer hydrolysiert als Seifen der Fettsäuren; so betrug der Grad der Hydrolyse in 2%igen Lösungen:

Naphthenseifen. . . .	4,0%
Palmkernölseife . . .	18,6%
Kokosölseife	25,6%
Talgseife	52,5%

Dieser Umstand soll die Naphthenseifen zum Waschen von Wolle und Seide besonders geeignet machen, wo alkalische Reaktion bekanntlich sehr schädlich ist. Von Bedeutung ist auch der Umstand, daß Naphthenseifen ziemlich bedeutende desinfizierende und desinsektizierende Kraft besitzen (vgl. Gans, Chem. Rev. 1899, Nr. 1), weshalb sie zur Herstellung von Lysol, zur Vernichtung von Parasiten usw. mit Erfolg verwendet werden können.

Wegen der zahlreichen anderen Vorschläge zur Verwertung der Naphthensäuren (Antiseptika, Holzimprägnation, Lacke, Kautschuksurrogate usw.) sei auf die Broschüren von Cherchefsky[2]) und Budowsky[3]) verwiesen.

Die Natronabfälle von der Schmierölreinigung sind so reich an emulgierten Kohlenwasserstoffen, daß man daraus direkt durch Ansäuern nicht Naphthensäuren selbst, sondern nur sogenannte „Seifenöle", d. h. Gemische von Säuren mit großem Überschuß von Mineralöl, gewinnt, die übrigens bisher nur eine beschränkte Verwendung zur Füllung von billigen Seifensorten gefunden haben.

Es gelingt übrigens, denjenigen Teil vom Öl, welcher in den Abfalllauge im emulgierten Zustande enthalten ist, durch Erhitzen bei etwa 130 bis 135° (also unter Druck von etwa 3 Atmosphären) aus der Emulsion auszuscheiden. Dieses von Koetschau und unabhängig auch in meinem Laboratorium gefundene Verfahren läßt sich, glaube, ich dadurch erklären, daß bei hohen Temperaturen die Naphthenseifen ihren kolloiden Charakter und damit auch die emulsionbildende Fähigkeit

---

[1]) Wie Davidsohn (Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, 2) gefunden hat, erfordert das Aussalzen der Naphthenseifen (aus Kerosindestillat mit Durchschnittssäurezahl 262) bedeutend mehr Salz als das der Fettseifen: aus einer 10%igen Lösung ging das Aussalzen der Kerosinnaphthenseife, bei 74 bis 80°, erst beim Gehalt von 20,9% Salz in Lauge; Kokosölseife erforderte 18% Salz, Palmkernölseife 13%, Talgseife nur 5 bis 7%. Seifen aus Naphthensäuren der höheren Erdölfraktionen, welche größere Molekulargewichte besitzen, lassen sich natürlich auch viel leichter aussalzen.

[2]) Les acides du naphte 1910. [3]) Naphtensäuren 1922.

einbüßen: haben wir ja oben (S. 300) gesehen, daß die Oberflächenspannung zwischen saurem Öl und Natronlauge bei Temperaturerhöhung zunimmt.

5. Verschiedene chemische Raffinationsverfahren.

Neben der in der Erdölindustrie allgemein eingeführten und daher hier ausführlich besprochenen Schwefelsäureraffination ist eine sehr große Anzahl anderer Reinigungsverfahren in Vorschlag gebracht worden. Die weitmeisten davon haben keinen Eingang in die Industrie gefunden, bieten auch theoretisch nicht viel Interesse und können daher hier beiseite gelassen werden. Von Bedeutung sind eigentlich bisher — so weit vorläufig von rein chemischen Verfahren die Rede ist — nur jene geworden, welche die Entschwefelung von schwefelreichen Erdölprodukten zum Ziel haben. Denn solche Produkte lassen sich gewöhnlich auf übliche Weise mit Schwefelsäure schwer und unvollständig reinigen.

Ein Reagens, welches schon seit langer Zeit zur Entschwefelung von Erdölprodukten benutzt wird, ist das Natriumplumbit $Pb(ONa)_2$, also eine alkalische Lösung von Bleioxyd. Wie die Reaktion dabei verläuft, ist unbekannt; man weiß eigentlich nur, daß durch Einwirkung von Bleioxyd der Schwefel aus seinen Verbindungen mehr oder weniger vollständig in Form von Bleisulfid abgespalten wird. Da sich das letztere unter Umständen in kolloidalem Zustande ausscheidet, setzt man noch, um es zur Koagulation zu bringen, Schwefelblumen hinzu. In einigen Ölen nimmt zwar durch solche Behandlung der Schwefelgehalt nicht ab, sondern zu (z. B. von 0,6 auf 1,62%); bei nachfolgender Destillation läßt sich aber der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff abspalten[1]).

Die Entschwefelung von Mineralölen gelingt auch durch Behandlung mit Wasserstoff in statu nasc. (z. B. nach Schiller[2]) durch Kochen mit Zinkstaub und Ätznatron), wobei der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff entweicht; oder durch Einwirkung von Aluminiumchlorid[3]); oder, nach Bergius[4]), durch Erhitzen, unter Druck von 10 bis 50 Atmosphären, bei 300° mit 1% Kalk, und dergleichen mehr. Diese Verfahren scheinen übrigens vorläufig nur von wissenschaftlicher Seite aus ein Interesse zu bieten. Praktisch wichtigere Resultate sollen dagegen die Versuche von Dunstan und Brooks[1]) mit Natriumhypochlorit ergeben haben. Durch dieses Reagens werden die Schwefelverbindungen oxydiert, unter Bildung von zum Teil wasserlöslichen Produkten. Ein anderer Teil der Oxydationsprodukte bleibt allerdings in Öl gelöst, läßt sich aber dann viel besser als die ur-

---

[1]) Waterman und Sissingh: Brennstoffe 1923, 30.

[2]) Americ. Pat. 580657, 1897. Spätere Versuche von Fromm und Achert (Berichte 1903, 538) haben bestätigt, daß Wasserstoff in statu nasc. den Schwefel selbst aus so stabilen Verbindungen, wie tetrasubstituierte Thiophene, abspalten kann; so z. B. läßt sich auf diese Weise das Tetraphenylthiophen in Tetraphenylbutan überführen.

[3]) Heusler: Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 280. [4]) D. R. P. 290563.

sprünglichen Schwefelverbindungen durch Bauxit oder eine andere Bleicherde adsorbieren. Dies Verfahren wurde an den Destillaten aus dem persischen Erdöl geprüft; die gesamte, weiter nicht zerlegte Benzin-Kerosinfraktion wurde mit sehr verdünnter Hypochloritlauge (1 Pf. aktives Cl pro 50 Gal.) behandelt, mit Soda gewaschen und dann davon das Benzin abdestilliert; während das ursprüngliche Gemisch 0,15% S enthielt, war der S-Gehalt im abdestillierten Benzin unter 0,01% S. Der Destillationsrückstand ergab nach Filtration über Bauxit ein Leuchtöl mit einem Gehalt von 0,06 bis 0,1% S (also ein beträchtlicher Teil Schwefel bleibt dennoch im Öl zurück!). Der Chlorgehalt sowohl im Benzin wie im Kerosin war unter 0,01%.

6. Raffination durch auswählende Löslichkeit und „kalte Fraktionierung".

Die bisher behandelten Fabrikationsmethoden der Erdölprodukte — Destillation und Reinigung mit Schwefelsäure und Natronlauge — haben, dank ihrer Einfachheit und relativen Billigkeit, die ganze Erdölindustrie erobert. Dies will aber noch nicht heißen, daß sie in allen Fällen als rationell angesehen werden müssen. Beiden Methoden haften vielmehr Übelstände an, die sich in vielen speziellen Fällen sehr fühlbar machen und das Ausarbeiten neuer Methoden höchst wünschenswert erscheinen lassen. Der Übelstand der Destillation liegt in der Empfindlichkeit der Erdölkohlenwasserstoffe gegen hohe Temperaturen; die leichte Zersetzbarkeit der schweren Schmierölfraktionen bei den zum Abtreiben dieser Fraktionen erforderlichen Hitzegraden macht hier die Verwendung von sehr großen Wasserdampfmengen oder hohen Vakuums u. dgl. nötig, was natürlich die Arbeit kompliziert und verteuert und dennoch die Möglichkeit von Zersetzung nicht ganz ausschließt. Andererseits läßt auch die Raffination mit Schwefelsäure, die bei gewöhnlicher Benzin- und Kerosindestillation als geradezu ideal genannt werden kann, bei der Behandlung von schwereren Fraktionen, sowie auch von verschiedenen speziellen Kerosinsorten sehr viel zu wünschen übrig. Bei der Raffination von Kerosindestillaten, die z. B. an aromatischen Kohlenwasserstoffen reich sind, sowie bei der Fabrikation von sogenannten Vaselin- oder Weißölen kommt man nur unter Verbrauch von sehr großen Mengen rauchender Schwefelsäure zum Ziel, was um so mehr empfindlich ist, als dabei auch die Verluste am Öl sehr groß werden. Bei der Fabrikation von Schmierölen wird ein großer Teil der zähesten und, wie es scheint, zum Schmieren am besten geeigneten Kohlenwasserstoffe von Schwefelsäure weggelöst, auch lassen sich die bei der Schwefelsäurereinigung gebildeten Sulfosäuren nur schwer vollständig mit Natronlauge auswaschen, die zurückbleibenden Seifen verursachen aber beim Lagern der Öle Trübungen und flockenartige Ausscheidungen usw.

Die Bestrebungen zur Vervollkommnung der Darstellungsweise der Erdölprodukte können sich daher nach zwei Richtungen erstrecken.

---

[1]) Journ. of ind. engg. chem. 1922, 1112.

Erstens kann versucht werden, die verschiedenen hochsiedenden Schmierölfraktionen, statt durch Destillation, durch irgendwelche andere Fraktionierungsart, ohne Zuhilfenahme von hohen Temperaturen, auszuscheiden. Zweitens wäre die Aufgabe zu lösen, konzentrierte Schwefelsäure durch andere Reinigungsmittel zu ersetzen, deren Einwirkung sich möglichst nur auf die schädlichen Bestandteile der Destillate erstrecken und deren Gebrauch gegenüber Schwefelsäure ökonomische Vorteile bieten würde. Da es sich in beiden Fällen um Scheidung und Isolierung verschiedener Körpergruppen handelt, lassen sich beide Aufgaben gemeinsam besprechen. Zwei verschiedene Methoden sind bisher auf diesem Gebiete versucht worden: 1. auswählende Löslichkeit oder fraktionierte Fällung und 2. Behandlung mit Bleicherde, Kohle und dergleichen porösen, leicht adsorbierenden Körpern. Da beide Methoden sowohl theoretisch wie praktisch von hohem Interesse sind, will ich sie etwas eingehender besprechen.

Die Methode der kalten Fraktionierung gründet sich auf der ungleichen Löslichkeit verschiedener Erdölbestandsèile in verschiedenen Lösungsmitteln und läßt sich auf zweierlei Weise durchführen: 1. das zu fraktionierende Gemisch wird mit solchem Mittel behandelt, welches vorwiegend nur seine gewissen Bestandteile in sich aufnimmt, die übrigen aber ganz oder zum größten Teil ungelöst läßt; oder aber 2. wird das ganze Gemisch in einer Flüssigkeit gelöst und dann durch eine zweite partiell gefällt. In beiden Fällen findet die Bildung von zwei Schichten statt, und die Verteilung verschiedener Stoffe zwischen den beiden Phasen geschieht nach dem bekannten Löslichkeitsverteilungsgesetz:

$$\frac{c_1}{c_2} = \text{const},$$

wo c_1 die Volumkonzentration des Stoffes in der ersten, c_2 in der zweiten Phase bedeutet, vorausgesetzt, daß das Molekulargewicht des Stoffes in beiden Phasen dasselbe ist (für die uns hier interessierenden Fälle wird wohl diese Voraussetzung im allgemeinen zutreffen). Auf Grund dieses Gesetzes ist es leicht, die Formeln für die Extraktion eines Stoffes aus einer Lösung durch ein zweites Lösungsmittel aufzustellen. Ist der Prozentgehalt der Lösung p, das Volum des Extraktionsmittels (auf das Volum der Lösung bezogen) m, und c die Verteilungskonstante zwischen dem Extraktionsmittel und dem ersten Lösungsmittel, so beträgt die extrahierte Menge:

$$e_1 = \frac{pmc}{1 + mc}.$$

Verfährt man aber so, daß man nicht die ganze Menge m des Extraktionsmittels auf einmal verwendet, sondern sie in n gleiche Portionen teilt und die zu extrahierende Lösung systematisch mit je einer Portion behandelt, so läßt sich die Menge

$$e_2 = p\left[1 - \left(\frac{n}{n + cm}\right)^n\right]$$

extrahieren. Es läßt sich zeigen, daß e_2 stets größer als e_1 ist, und zwar um so mehr, je größer n, d. h. je öfter man die Extraktion wiederholt.

Behandelt man z. B. eine p%ige Lösung eines Stoffes mit gleichem Volumen eines Extraktionsmittels, einerseits mit der ganzen Menge auf einmal, andererseits in 5 gleichen Portionen, und ist $c = 5$, so ist die in der behandelten Lösung noch zurückbleibende Menge des Stoffes im ersten Falle gleich $^1/_6 p$, im zweiten dagegen nur $^1/_{32} p$, also ist die Extraktion im zweiten Falle mehr als um das Fünffache vollständiger.

Es wird sich daher stets, wo dies nur praktisch durchführbar ist, empfehlen, die Extraktion methodisch, mit möglichst kleinen Portionen der extrahierenden Flüssigkeit, eventuell auch in kontinuierlich arbeitenden Extraktionsapparaten, auszuführen. Da man in der Erdölindustrie stets mit Gemischen und Lösungen sehr vieler Stoffe, deren Löslichkeitsverhältnisse verschieden sind, zu tun hat, so wird durch solche methodische Arbeitsweise, neben einer größeren Vollständigkeit der Extraktion, gleichzeitig auch eine Fraktionierung erreicht.

Bevor ich zur Besprechung einzelner Verfahren übergehe, ist noch eine allgemeine Bemerkung zu machen. Die Lösungsmittel, die zur Behandlung von Mineralölen sich eignen, sind im allgemeinen ihrerseits bis zum gewissen Grade in Ölen löslich, wie denn überhaupt die Löslichkeit zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten füreinander stets gegenseitig, wenn auch quantitativ verschieden ist. Beide Phasen, die bei dieser Arbeitsweise entstehen, enthalten somit das zur Extraktion benutzte Lösungsmittel, und dieses letztere muß aus beiden Phasen regeneriert werden.

Gewöhlich kann dieses nur durch Destillation geschehen, wobei die letzten Reste des Lösungsmittels im behandelten, bzw. dem extrahierten Teil des Mineralöls sehr hartnäckig zurückhaften und meist nur mit Hilfe von Dampf- oder Luftstrom ausgetrieben werden können. Von diesem Standpunkte aus muß bei der Wahl eines praktisch geeigneten Lösungsmittels solchen mit möglichst niedrigem Siedepunkt der Vorzug gegeben werden.

Das älteste Verfahren der kalten Fraktionierung der Mineralöle ist dasjenige von Aisinmann[1]).

Aisinmann bediente sich zur partiellen Lösung von Erdölprodukten des Äthylalkohols; da die Löslichkeit der Erdölkohlenwasserstoffe in Alkohol (wie übrigens auch in vielen anderen Lösungsmitteln) mit steigendem Molekulargewicht stark abnimmt, so lassen sich damit die leichteren Bestandteile der Erdöle von den schwereren scheiden. Durch Behandlung eines russischen Masuts (spez. Gew. 0,913) mit zehnfachem Volumen 96grädigen Alkohols ließen sich 35% in Lösung überführen; nach Reinigung mit 6% SO_4H_2 wurde daraus ein Öl gewonnen, dessen Eigenschaften im Vergleich zum ursprünglichen Masut und zu dem ungelöst gebliebenen Rest aus folgender Tabelle zu ersehen sind:

	Spez. Gew.	$E_{20°}$	$E_{50°}$	Flammpkt.	Coldtest
Masut	0,913	47,8	7,67	174°	bei 15° C 9 mm
Extrahiertes Öl . . .	0,905	12,18	2,7	168°	bei 15° C ∞
Ungelöster Teil . . .	0,930	115,5	14,6	196°	bei 2° C 2 mm

[1]) Dinglers Journ. 297, 44.

Man sieht somit, daß durch Behandlung mit Alkohol eine Fraktionierung des Masuts in zwei Teile stattgefunden hat, von denen der eine, lösliche, viel leichter, dünnflüssiger und kältebeständiger, der andere, unlösliche, umgekehrt schwerer und dicker als das ursprüngliche Masut war. So sehr interessant diese Resultate auch sind, vom praktischen Standpunkte aus können sie nicht vielverheißend genannt werden; denn erstens ist die Löslichkeit der Erdölkohlenwasserstoffe in Alkohol schon in den mittleren Fraktionen sehr gering, weshalb auch ein so großer Überschuß an Alkohol genommen werden mußte. Zweitens erweist sich die Fraktionierung, trotz der großen Unterschiede der Bruttozahlen, beim näheren Zusehen als recht mangelhaft. Denn das extrahierte Öl, das das spezifische Gewicht eines Maschinenöles, die Viskosität eines Spindelöles und den Flammpunkt eines Solaröles hat, muß sehr inhomogen sein und alle möglichen Fraktionen in sich einschließen. Auch vom ökonomischen Standpunkte aus sind die Versuche Aisinmanns nicht ermutigend, da er, um die mitgeteilten Resultate zu erzielen, sehr große Mengen Alkohol anwenden mußte.

Des Alkohols haben sich auch L. Singer und Pauli[1]) bedient, um das Rohparaffin, durch Innehaltung bestimmter Kristallisationstemperaturen, in Fraktionen mit verschiedenen Schmelzpunkten zu zerlegen; um an Alkohol zu sparen, ist es dabei vorteilhaft, unter erhöhtem Druck zu arbeiten.

Die Versuche Aisinmanns sind später von Charitschkow[2]) weiter geführt worden, wobei aber die Arbeitsweise bedeutend geändert wurde. Charitschkow löst nämlich das Rohprodukt in Amylalkohol auf und fällt es fraktionsweise mit Äthylalkohol. Aus einem Masut von Grosny mit spez. Gew. 0,925 erhielt er auf diese Weise eine Reihe Fraktionen, angefangen mit spez. Gew. 0,930 und bis zum spez. Gew. 0,908; leider sind diese Fraktionen auf ihren Homogenitätsgrad nicht geprüft worden. Ebenso fehlt jeglicher Beweis für die chemische Individualität der auf dieselbe Weise ausgeschiedenen und von Charitschkow für reine Kohlenwasserstoffe $C_{19}H_{36}$ bis $C_{35}H_{68}$ erklärten Verbindungen.

Die Versuche Aisinmanns und Charitschkows scheinen die einzigen zu sein, die die eigentliche Fraktionierung der Mineralöle, d. h. eine Scheidung von verwandten Kohlenwasserstoffen in engere Gruppen, zum Zweck hatten. Die anderen Arbeiten auf diesem Gebiete befassen sich mit eigentlicher Raffination, d. h. Trennung der wertvollen Kohlenwasserstoffe von schädlichen Bestandteilen. Solche Bestrebungen haben natürlich viel mehr Aussicht auf Erfolg als die ersteren, da die Scheidung ungleichartiger Körper meist leichter als die der gleichartigen durchgeführt werden kann. Die Zahl der hierher gehörenden Verfahren ist ziemlich groß. Ich will mit dem originellsten und erfolgreichsten beginnen, demjenigen von Edeleanu[3]). Dieses Verfahren macht Gebrauch von flüssiger Schwefligsäure als Lösungsmittel für aro-

[1]) D.R.P. 140546.

[2]) Die Naphthafraktionierung auf kaltem Wege (russisch) 1903; auch Chem. Rev. 1903, 251 und 281. [3]) D.R.P. 216459; Rev. pétr. 1909, 481.

matische und kohlenstoffreiche uugesättigte Kohlenwasserstoffe, während Naphthene und Paraffinkohlenwasserstoffe darin nur schwer löslich sind[1]). Die Löslichkeit von flüssiger Schwefligsäure und Erdölkohlenwasserstoffen ist gegenseitig, d. h. ist Schwefligsäure im Erdöl und Erdöldestillaten in gewissem Grade löslich[2]). Man muß daher soviel Schwefligsäure nehmen, daß sich zwei Schichten bilden: unten eine Lösung von aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen in flüssiger Schwefligsäure, oben eine Lösung der letzteren in Naphthenen und gesättigten Kohlenwasserstoffen. Indem man die Schichten voneinander trennt und aus beiden die schweflige Säure abtreibt, lassen sich die beiden Gruppen Kohlenwasserstoffe jede für sich erhalten. Auf diese Weise war es z. B. möglich, ein schlecht brennendes rumänisches Kerosindestillat vom spez. Gew. 0,820 durch Behandlung mit $^3/_4$ Gewichtsteilen und zweimaliges Nachwaschen mit je $^1/_4$ Gewichtsteil Schwefligsäure einerseits in ein sehr gut brennendes, aus Naphthenen und Grenzkohlenwasserstoffen bestehendes Brennöl vom spez. Gew. 0,802 bis 0,803, andererseits in ein Gemisch von aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen vom spez. Gew. 0,860 bis 0,880 zu zerlegen. Ähnlicherweise ließ sich ein galizisches Kerosindestillat mit spez. Gew. 0,815 durch einmalige Behandlung mit 75% und zwei Nachbehandlungen mit je 25% schwefliger Säure in folgende Fraktionen scheiden (Engler u. Ubbelohde: Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, 177):

		Spez. Gew.
Erstes Extrakt	11,0%	0,9083[3])
Zweites Extrakt	4,8%	0,8932
Drittes „	2,9%	0,8803
Gereinigtes Kerosin . .	—	0,804

Durch SO_2 läßt sich auch der größte Teil Schwefelverbindungen ausziehen; so fiel der Schwefelgehalt in einem mexikanischen Kerosin nach Behandlung mit SO_2 von 0,6 auf 0,08%.

Je reicher das zu reinigende Produkt an aromatischen Kohlenwasserstoffen, desto mehr SO_2 oder um so niedrigere Temperaturen sind nötig, um die Scheidung des Öl-SO_2-Gemisches in zwei Schichten zustande zu bringen. So z. B. beginnt sie im Borneokerosindestillat, welches etwa 40% aromatischer Kohlenwasserstoffe enthält, nach Behandlung mit 66% SO_2, erst bei -10^0; im mexikanischen Destillat, mit 17% aromatischer Kohlenwasserstoffe, schon bei $+ 10^0$. Der große

---

[1]) Ganz unlöslich sind auch die letzteren nicht, besonders wenn auch aromatische oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe zugegen sind; ein SO_2-Extrakt von der Fabrik „Vega" fand Tausz (Zeitschr. f. angew. Chem. 1919, 175) etwa zur Hälfte aus C_nH_{2n+2} bestehend. Vgl. auch Moore, Morrell u. Egloff: Petroleum 16, 425. Aromatische sind mit SO_2 noch bei -20^0 in jedem Verhältnis mischbar (Fontein: Zeitschr. f. angew. Chem. 1923, 4). Nach Zerner, Weiss u. Opalski (ebenda 1922, 253) nimmt die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in SO_2 mit ihrem Molekulargewicht ab.

[2]) Nach Moore, Morrell u. Egloff (l. c.) bei — 10^0 im Gasolin zu 1,8%, im Kerosin zu 3,6%.

[3]) Das Extrakt nach Behandlung eines Maschinenöldestillats vom spez. Gew. 0,907 mit SO_2 zeigte sogar ein spez. Gew. 0,995!

Vorteil des Verfahrens von Edeleanu gegenüber anderen, auf partieller Lösung beruhenden und bald zu besprechenden Prozessen liegt einerseits in der äußersten, von anderen Lösungsmitteln bei weitem nicht zu erreichenden Billigkeit der Schwefligsäure, andererseits in der Leichtigkeit, mit der beide zerlegte Fraktionen des ursprünglichen Öles sich vollständig[1]) vom Lösungsmittel befreien lassen; demgegenüber scheint die Komplikation, die die Verwendung eines verflüssigten Gases mit sich bringt und die in der Notwendigkeit des Arbeitens bei niedrigen Temperaturen und der Wiederverflüssigung der abgetriebenen Schwefligsäure liegt, nicht wesentlich zu sein. Wie aus späteren Patenten Edeleanus (D.R.P. 276904, sowie Petroleum 9, 780) zu ersehen ist, läßt sich SO_2 auch bei der Paraffinfabrikation, zur Entölung von Paraffinschuppen oder Rohparaffin, verwenden.

Während das Verfahren von Edeleanu in erster Linie zur Ausscheidung von aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus Kerosindestillaten bestimmt und ausprobiert worden ist, haben die meisten anderen in dieses Kapitel gehörenden Prozesse die Ausscheidung von Harz- und Asphaltstoffen aus Schmieröldestillaten oder Rückständen zum Ziel.

Es lassen sich zweierlei Methoden unterscheiden. Entweder werden die Harz- und Asphaltstoffe aus dem Rohprodukt durch Zusatz eines geeigneten Mittels gefällt, während das Schmieröl in dem zugesetzten Mittel gelöst bleibt. Oder aber sind es die Asphaltstoffe, die sich durch das Lösungsmittel extrahieren lassen, während das Schmieröl sich darin nicht oder nur wenig löst.

Eines der ersten Verfahren zur Ausscheidung von Asphaltstoffen aus Schmierölen — speziell aus schweren Rückständen des Hannoverschen Rohöls — war dasjenige von Daeschner[2]), der sich zu diesem Zwecke des Amylalkohols (Fuselöl) bediente; dabei gehen die Schmierölkohlenwasserstoffe in Lösung, während Asphaltstoffe ungelöst zurückbleiben. Das Verfahren von Daeschner, das seinerzeit große Aufmerksamkeit auf sich gelenkt hat, scheint hauptsächlich am hohen Preise des Amylalkohols gescheitert zu sein; weitere Übelstände des Verfahrens liegen darin, daß die höheren Schmierölfraktionen in Amylalkohol verhältnismäßig schwer löslich sind, so daß ein Teil der wertvollsten Öle leicht mit Asphalt im Rückstande zurückbleiben kann und eine vollständige Ausfällung von Asphaltstoffen daher sehr große Mengen Amylalkohol benötigt. Eine Vervollkommnung des Verfahrens in letzterer Beziehung bedeuten zwei Vorschläge Diamands. Nach dem einen[3]) soll, statt Amylalkohol allein, ein Gemisch von Fuselöl mit Benzin zur Verwendung gelangen. Nach dem zweiten[4]) wird die zur vollständigen Ausscheidung von Asphalt nötige Menge Alkohol durch gleichzeitiges Zentrifugieren bedeutend heruntergesetzt; so z. B. sollen zur Ausscheidung von 18% Asphalt beim gleichzeitigen Zentrifugieren schon 85% Fuselöl (auf Öl bezogen) genügen, während dazu sonst,

---

[1]) Bis auf etwa 0,16% SO_2 im Raffinat und 0,36% SO_2 im Extrakt.
[2]) D.R.P. 124980. [3]) D.R.P. 173616. [4]) D.R.P. 170468.

ohne Zentrifugieren, etwa 300% erforderlich waren. Die Wirkung des Zentrifugierens besteht wahrscheinlich darin, daß Asphaltmoleküle schon bei verhältnismäßig geringem Zusatz von Amylalkohol zu größeren Komplexen zusammentreten, die zwar noch zu klein sind, um von sich selbst aus eine Fällung zu bilden, wohl aber durch die Zentrifugalkraft nach der Peripherie zusammengeballt werden können.

Von anderen Reagenzien, die man zur einfachen Fällung (ohne chemische Veränderung) von Asphaltstoffen aus Mineralölen vorgeschlagen hat, sind noch Benzin und Alkoholester zu nennen. In Benzin sind, wie Holde[1]) gezeigt hat, die Asphaltstoffe um so weniger löslich, je niedriger es siedet; ein leichtes und niedrig siedendes Benzin kann daher zur Ausscheidung von Asphaltstoffen aus sehr schweren Mineralölen benutzt werden. Ein praktischer Nachteil des Verfahrens von Holde liegt in großen zur Ausscheidung von Asphalt nötigen Mengen Benzin (etwa das Sechsfache vom Öl). Noch vollständiger als mit Benzin sollen sich nach einem Patent von Koettnitz[2]) die Asphaltstoffe mit Alkoholestern, in erster Linie mit Äthylazetat, ausfällen lassen; auch sollen die Ester nur Asphaltstoffe und nicht, wie Amylalkohol, auch die höheren Schmierölfraktionen aus der Lösung in Mineralölen ausscheiden. Weitere Vorteile des Äthylazetats ergeben sich aus seiner Homogenität, seinem niedrigen Siedepunkt (77°), sowie verhältnismäßig kleiner, zur Ausscheidung von Asphalt erforderlichen Menge (1 bis 2 Gewichtsteile vom Öl).

Wird in dem Verfahren von Daeschner, Diamand, Holde und Koettnitz von solchen Lösungsmitteln Gebrauch gemacht, die das Schmieröl in sich aufnehmen und die Asphaltstoffe ungelöst zurücklassen, so kann man auch umgekehrt nach solchen Mitteln suchen, die aus dem Rohschmieröl Asphaltstoffe, bzw. andere schädliche Bestandteile nicht fällen, sondern herauslösen würden. Hierher gehört z. B. das von Landsberg[3]) zur Reinigung von Mineralöl patentierte Azeton. Allerdings gab Landsberg selbst an, daß man mittels Azetons Schmieröle in Lösung bringen und Asphaltstoffe niederschlagen könne. Spätere eingehende Untersuchungen von Charitschkow[4]) Predit und Jagubow[5]) und Schwarz und Schlüter[6]) haben aber gezeigt, daß Schmieröldestillate in Azeton verhältnismäßig schwer löslich sind

Spez. Gew. des Destillats	Fmp. des Destillats nach M.-P.	Löslich in Azeton	Spez. Gew. des ungelösten	Fmp. des ungelösten M.-P.	Jodzahl Destillat	Jodzahl Ungelöste	Jodzahl Extrakt
0,888	145°	21,73%	0,8827	153°	4,3	3,1	7,3
0,9036	185°	13,88%	0,8981	185°	6,0	4,0	9,9
0,9084	195°	11,48%	0,9034	199°	7,3	5,9	15,6
0,9144	195°	10,29%	0,9083	215°	15,4	13,3	27,3
Masut 0,906	135°	19,0 %	0,9024	147°	6,9	5,6	11,8

[1]) D.R.P. 185690. [2]) D.R.P. 191839. [3]) D.R.P. 166452.
[4]) Trudi Bakuer Techn. Ges. 1906, Nr. 4.
[5]) Ibid. Nr. 7. [6]) Chemiker-Zeit. 1911, 413.

und daß sie dabei dem Azeton vorzugsweise ihre schwereren und ungesättigteren Bestandteile abgeben. Sehr instruktiv in dieser Reziehung ist die folgende kleine Tabelle von Predit und Jagubow (die Öle sind mit gleichem Gewicht Azeton behandelt worden).

Die ungelöst gebliebenen Anteile wiesen auch größere Viskosität auf. Ähnliche Resultate erhielten auch Schwarz und Schlüter, die die Behandlung mit Azeton zur Veredelung von Schmierölen, speziell von Automobilölen, vorschlagen; es hat sich nämlich erwiesen, daß es vorzugsweise die schwereren und ungesättigten Bestandteile solcher Öle sind, die in Automobilmotoren unvollständig verbrennen und den auspuffenden Gasen den bekannten unangenehmen, beizenden Geruch erteilen; die mit Azeton behandelten Öle entwickelten dagegen beim Auspuff fast gar keinen Geruch und gaben grauweißen Dampf, während der Dampf des ursprünglichen, obwohl mit Schwefelsäure gereinigten Öles schmutziggrau war. Der Einfluß der Behandlung mit Azeton auf die Eigenschaften von Schmierölen sind aus folgender Tabelle von Schwarz und Schlüter zu ersehen (wobei ein deutsches Automobilöl zur Behandlung gelangte):

	Gew. %	Spez. Gew.	E_{20}	E_{50}	Fmp. nach Br.	Brennpunkt	Nach 50stünd. Erhitzen b 150° unlöslich i. Leichtbenzin
Ursprüngliches Öl . .		0,9159	37,7	5,9	208°	252°	0,31 %
Öl nach 3maliger Behandlung mit Azeton (gleiche Vol.) . . .	66	0,8959	43,6	6,9	215°	257°	0,04 %
1. Extrakt	14	0,9657	48,4	6,3	198°	241°	1,45 %
2. Extrakt	12	0,9552	43,6	5,7	191°	237°	
5. Extrakt	8	0,9471	40,1	5,5	196°	246°	

Durch Behandlung mit Azeton lassen sich, laut D.R.P. 271196 von Siemens-Schuckert, auch Transformatorenöle aufbessern, nachdem sie sich während der Arbeit an Produkten der Polymerisation und Oxydation angereichert haben. Der hohe Preis des Azetons scheint allerdings seiner Anwendung zur Raffination von Ölen im Wege zu stehen.

Eine Mittelstellung zwischen allen diesen, ohne chemische Veränderung verlaufenden Prozessen und der mit tiefen chemischen Eingriffen verbundenen Schwefelsäureraffination scheint das von Daeschner[1]) vorgeschlagene Verfahren einzunehmen, nach dem asphaltreiche Ölrückstände mit alkoholischer Natronlauge (3 Vol. 70%iger Alkohol + 1 Vol. Natronlauge 38° Bé) behandelt werden sollen; die Behandlung geschieht bei etwa 70°, wobei Asphaltstoffe, dank, wie es scheint, ihrem ganz schwach sauren Charakter, von der Lauge aufgenommen werden und damit eine dunkle, klebrige Flüssigkeit bilden, aus der nach Abtreiben von Alkohol teerartige Stoffe sich niederschlagen Ähnliche Erscheinungen sind übrigens schon früher von Markownikow bei der Behandlung des Masuts mit alkoholischer Kalilauge beobachtet worden. Möglich, daß hier auch verschiedene Polymerisationsprozesse mit im Spiele sind.

Schließlich seien noch einige Verfahren erwähnt, die die Ausschei-

[1]) D.R.P. 121690.

dung von festem Paraffin aus Rohöl, Rückständen u. dgl. mittels verschiedener Lösungsmittel bezwecken; die Mineralöle und ein Teil von Asphaltstoffen sollen dabei in Lösung gehen, die festen Paraffine gefällt werden. Als solche Lösungsmittel sind Eisessig[1]), Tetrachlorkohlenstoff[2]), Alkoholester[3]) usw. vorgeschlagen worden.

7. Raffination durch Adsorption.

Die seit Jahrzehnten bekannte entfärbende Fähigkeit von Knochenkohle, Floridaerde und dergleichen feinporigen Stoffen gewinnt eine stets wachsende Anwendung in der Erdölindustrie, und sind solche Stoffe bei der Herstellung mancher Erdölprodukte (Paraffin, Vaselin, Vaselinöle usw.) zu unentbehrlichen Hilfsmitteln geworden. Der physikalisch-chemische Prozeß der sogenannten „Adsorption", der der Einwirkung von feinporigen Stoffen zugrunde liegt, ist, besonders in den letzten Jahren, von vielen Forschern sehr eingehend studiert worden, und es würde uns zu weit führen, wollte ich hier auch nur die wichtigsten diesbezüglichen Arbeiten allgemeinen Charakters einzeln besprechen. Ich will daher den Leser, der sich mit der Adsorptionslehre vertraut machen möchte, auf die zusammenfassenden Darlegungen von H. Freundlich „Kapillarchemie" und Wo. Ostwald „Grundriß der Kolloidchemie" verweisen und werde, die Grundlagen der Theorie ganz flüchtig streifend, nur bei solchen Fragen, die in das spezielle Gebiet der Erdölchemie gehören, mich länger aufhalten.

Unter Adsorption, im allgemeinsten Sinne, wird gegenwärtig, nach Freundlichs Vorschlag, jede Veränderung der Konzentratinn einer Lösung an ihrer Oberfläche verstanden, ganz gleich ob es sich um sogenannte freie Oberfläche (d. h. die Grenze zwischen Lösung und Atmosphäre) handelt, oder um Grenzfläche zwischen der Lösung und einer anderen flüssigen oder festen Phase. Von rein thermodynamischen Betrachtungen ausgehend[4]), hat Gibbs noch in den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts das nach ihm benannte Gesetz entwickelt, wonach in allen Fällen, wo der gelöste Stoff die ursprüngliche Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels verändert, seine Konzentration an der Oberfläche (d. h. in der dünnen Oberflächenschicht) eine andere als in der übrigen Masse der Lösung sein muß; und zwar muß sich die Konzentration so ändern, daß die Oberflächenspannung möglichst klein werde. Mit anderen Worten: wird die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittel durch den gelösten Stoff erniedrigt, so sucht sich dieser an der Oberfläche der Lösung zu sammeln[5]) und die Konzentration der Oberflächenschicht wird eine größere sein,

---

[1]) Tanne und Oberländer: D.R.P. 217187, 226136, 227334.
[2]) Tanne und Oberländer: D.R.P. 236050, 236051, 238489.
[3]) Landsberg und Wolter: D.R.P. 241528.
[4]) Nämlich, daß die Oberflächenspannung eine Form der potentiellen Energie vorstellt und als solche stets einem unter gegebenen Umständen möglichst kleinen Wert zustrebt.
[5]) Dieser Anhäufung wirkt die Rückdiffusion der gelösten Moleküle entgegen, so daß sich hier ein gewisser Gleichgewichtszustand einstellt.

als der gesamten Masse der Lösung, und vice versa. Wenn wir somit in eine Lösung einen festen Körper hineinbringen und die Oberflächenspannung an der Grenze beider dieser Phasen mit der Zunahme der Konzentration der Lösung fällt, so wird hier die Konzentration tatsächlich zu-, also in der übrigen Masse der Lösung entsprechend abnehmen müssen. Ist die Oberfläche des festen Körpers groß genug, so ist auch die Verarmung der Lösung genügend bedeutend, um direkter Bestimmung zugänglich zu sein: wir sagen, der feste Körper hat an seiner Oberfläche einen Teil des gelösten Stoffes adsorbiert. Auf dieser Theorie fußend, hat Freundlich eine Formel entwickelt, welche die Abhängigkeit der Adsorption von der Konzentration der Lösung und Menge des Adsorbens quantitativ wiedergibt, nämlich:

$$\frac{x}{m} = K \cdot c^p;$$

x bedeutet hier die adsorbierte Menge des gelösten Stoffes, m die Menge des Adsorbens, c die Konzentration der Lösung im Gleichgewichte mit dem Adsorbens, K und p Größen, die für jede Kombination von Adsorbens, Lösungsmittel und gelöstem Stoff bei konstanter Temperatur konstant sind (daher die Freundlichsche Formel als Adsorptionsisotherme bezeichnet wird).

Diese Formel hat in sehr zahlreichen Fällen der Adsorption eine gute Bestätigung gefunden, und die Gibbs-Freundlichsche Theorie der Adsorption erfreut sich gegenwärtig wohl einer ziemlich allgemeinen Anerkennung. Nichtsdestoweniger erscheint es mir zweckmäßig, in jenen Fällen, wo es sich um Adsorption durch feste Körper handelt, an diese Erscheinungen nicht mit energetischer, sondern mit mechanistischer Betrachtungsweise heranzutreten. Ich halte es nicht für überflüssig, diese Betrachtungen hier etwas näher zu entwickeln, da sie zu Schlüssen führen, welche auch auf unserem Gebiete der Naphthologie Anwendung finden.

Vom mechanistischen Standpunkte aus kann der Adsorptionsvorgang als eine der verschiedenartigsten Äußerungen jener physiko-chemischen Attraktionskraft betrachtet werden, welche Molekülen aller chemischen Verbindungen, selbst sogenannten gesättigten, anhaftet und die gegenseitige Anziehung sowohl gleich- wie auch verschiedenartiger Moleküle bewirkt. In den Fällen, wo es sich um die Anziehung von Flüssigkeiten durch feste poröse Körper handelt, kann als ein angenähertes Maß dieser Kraft die Benetzungswärme dienen. Diese Wärme ist von mir für eine Reihe Flüssigkeiten gegenüber drei Adsorbern: Floridaerde („Floridin S"), Tierkohle und „gewachsene" Tonerde, gemessen worden[1]). Es hat sich dabei herausgestellt, daß die größte Benetzungswärme durch solche Flüssigkeiten entwickelt wird, die auch vom rein chemischen Standpunkte aus als am meisten aktiv zu betrachten sind: in erster Linie durch ungesättigte Verbindungen, dann durch solche, die Sauerstoff oder Stickstoff enthalten, d. h. Elemente, welche aus 2- bzw. 3valentem Zustande in den 4- bzw. 5valenten überzu-

[1]) Kolloid-Zeitschr. 1923.

gehen geneigt sind. Die geringste Wärme ergeben beim Benetzen von porösen Stoffen Grenzkohlenwasserstoffe und Naphthene, sowie solche gesättigte und symmetrisch gebaute Verbindungen, wie CCl_4. Eine Mittelstellung nehmen aromatische Kohlenwasserstoffe und $CHCl_3$ ein, was wiederum mit ihrem allgemeinen chemischen Charakter im Einklang steht. Schließlich ist noch zu bemerken, daß die Benetzungswärme eines Adsorbers mit verschiedenen zu einer und derselben homologen Reihe gehörenden Flüssigkeiten die Tendenz hat, mit der Zunahme des Molekulargewichts zu wachsen: es kann daher z. B. ein hochmolekulares Naphthen eine größere Benetzungswärme als das aromatische Benzol aufweisen.

Um nun zu dem Adsorptionsprozeß zurückzukommen, stelle ich mir ihn folgendermaßen vor. Indem der Adsorber mit einer Lösung in Berührung kommt, zieht er sowohl die Moleküle der gelösten Substanz, wie auch die des Lösungsmittels an seine Oberfläche an. Dank dieser Anziehung bilden sich um die Körner des Adsorbers Hüllen aus verdichteten Molekülen, Hüllen, deren Dimensionen durch den Wirkungsradius des Adsorbers bestimmt werden. Das Verhältnis, in welchem die Moleküle der gelösten Substanz und des Lösungsmittels in dieser Hülle enthalten sind, wird bestimmt: erstens durch das Verhältnis beiderlei Moleküle in der Lösung; zweitens durch die Kraft, mit der diese und jene vom Adsorber angezogen werden. Wenn wir daher ein und denselben Adsorber auf gleich konzentrierte Lösungen verschiedener Stoffe in demselben Lösungsmittel einwirken lassen, so wird derjenige am stärksten adsorbiert, dessen Anziehungskraft zum Adsorber die größte ist. Wenn wir andererseits gleich konzentrierte Lösungen eines und desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln haben, so wird der Stoff aus demjenigen Lösungsmittel am stärksten adsorbiert, dessen Anziehungskraft zu dem betreffenden Adsorber die kleinste ist; es findet eben bei der Adsorption ein „Wettkampf" zwischen den Molekülen der gelösten Substanz und des Lösungsmittels statt, indem sowohl diese wie jene bestrebt sind, sich an der Oberfläche des Adsorbers möglichst zu verdichten.

Diese zwei Regeln, im Zusammenhange mit dem, was soeben über den allgemeinen Charakter der physiko-chemischen Attraktionskraft gesagt worden ist, machen es möglich, mancherlei in den Adsorptionserscheinungen vorherzusagen, d. h. diese Prozesse bis zu einem gewissen Grade zu beherrschen, und darin erblicke ich den Vorzug der hier vertretenen mechanistischen Betrachtungsweise der Adsorption vor der energetischen von Gibbs-Freundlich. In der Tat: als entscheidender Faktor für den Gang der Adsorption gilt für diese Theorie die Veränderung der Oberflächenspannung durch die gelöste Substanz an der Grenze zwischen dem Adsorber und der Lösung. Da wir aber über kein Verfahren zur Messung dieser Oberflächenspannung verfügen, so sind wir, solange wir auf dem Boden der Gibbs-Freundlichschen Theorie stehen bleiben, außerstande, etwas über den Gang der Adsorption in jedem konkreten Falle vorherzusagen. Die Regeln aber, die Freundlich für die Adsorption in Be-

rücksichtigung der Oberflächenspannungen von Lösungen gegenüber Luft aufgestellt hat, erwiesen sich bei näherer Prüfung in sehr vielen Fällen als unrichtig. In einer viel günstigeren Lage befinden wir uns dagegen, wenn wir die Adsorption von dem soeben entwickelten Standpunkte aus behandeln, denn die Größe der physiko-chemischen Attraktionskraft läßt sich aus den oben auseinandergesetzten Regeln schätzungsweise beurteilen.

Wollen wir nun von diesem Gesichtspunkte aus das Verhalten verschiedener Erdölbestandteile gegenüber Entfärbungspulvern näher betrachten. Das größte Interesse bietet die Adsorption von Harzen und dergleichen Stoffen, welche den Erdölprodukten ihre Färbung verleihen und im allgemeinen als schädliche und unerwünschte Bestandteile betrachtet werden müssen. Wie wir wissen, sind diese Körper sauerstoffhaltig, zum Teil ungesättigt und gehören mit zu den höchstmolekularen Bestandteilen der Erdöle. Dieses alles läßt, auf Grund des oben Gesagten, erwarten, daß Erdölharze und Asphalte in besonders hohem Maße adsorbiert werden, was durch Versuch wirklich bestätigt wird: Floridin z. B. kann bis 12% von seinem Gewicht Harzstoffe adsorbieren, wobei bis 9—10% vom Floridin so stark festgehalten werden, daß sie sich daraus auch durch großen Überschuß von Benzin nicht extrahieren lassen („nicht umkehrbare" Adsorption). Nun sind in verschiedenen Fraktionen ein und desselben Erdöls Harzstoffe enthalten, die allerdings zu derselben chemischen Gruppe gehören, aber verschiedenen Sauerstoffgehalt, verschiedene Jodzahl, Molekulargröße usw. besitzen: dies alles nimmt von niederen zu höheren Fraktionen zu. Es ist daher zu erwarten, daß die im Zylinderöldestillat enthaltenen Harzstoffe sich leichter adsorbieren lassen, als Harzstoffe des Maschinenöldestillats, diese leichter als Harzsoffe des Spindelöldestillats usw. Dies trifft auch wirklich zu, wie es folgende Zahlen zeigen:

Harzstoffe aus:	A	B
Zylinderöl . . .	11,8%	8,9%
Maschinenöl . .	10,1%	7,1%
Spindelöl . . .	8,2%	4,8%

Die Zahlen der Spalte A zeigen, in Prozenten vom Floridingehalt, die Mengen Harzstoffe, welche bei der Einwirkung von 1 g Floridin auf 100 g einer 1%igen Benzinlösung des betreffenden Harzes adsorbiert worden waren; die Zahlen der Spalte B beziehen sich auf die Mengen des nicht umkehrbar adsorbierten (also des mit Benzin nicht zurück extrahierbaren) Harzes.

Es ist oben darauf hingewiesen worden, daß der Adsorptionsgrad nicht nur von der Natur des zu adsorbierenden Stoffes, sondern auch von der des Lösungsmittels abhängt, und zwar so, daß, je größer die Attraktionskraft des letzteren zum Adsorber, um so geringer, ceteris paribus, der Adsorptionsgrad des gelösten Stoffes. Es müssen daher Harzstoffe aus einer Benzollösung sich weniger stark adsorbieren lassen, als aus Benzin[1]), noch weniger aus Chloroform usw. Und umgekehrt:

[1]) Diesen Umstand muß man beachten in den Fällen, wo man, zwecks Be-

ein Teil der im Floridin adsorbierten und nach Auswaschen mit überschüssigem Benzin noch zurückgehaltenen Harzstoffe läßt sich mittels Benzol extrahieren; nachdem Benzol nichts mehr extrahiert, kann Chloroform noch eine weitere Menge ausziehen, usw.; und zwar zeigt sich, daß am festesten Harzstoffe mit größtem spezifischen Gewicht, größtem O-Gehalt und Jodzahl vom Floridin zurückgehalten werden. Diese Versuche sind von Holde und Eickmann[1]) bereits vor 20 Jahren durchgeführt worden. Die hier vertretene Adsorptionstheorie gibt nicht nur eine Erklärung dieser Erscheinung, sondern versetzt uns auch in den Stand, sie gewissermaßen zu beherrschen, indem sie uns sagt, daß, je mehr Wärme eine Flüssigkeit beim Benetzen eines Adsorbers entwickelt, um so besser sie sich zum Extrahieren des Adsorbierten aus diesem Adsorber oder ihm verwandten eignet.

Alles soeben Gesagte bezieht sich auch auf die Adsorption von Naphthensäuren, die, dank dem Gehalt von Karboxylgruppe, sehr leicht adsorbiert werden. Auch hier werden hochmolekulare Säuren stärker als niedrigmolekulare adsorbiert, wie folgende kleine Tabelle zeigt (die Zahlen der Spalten A und B haben dieselbe Bedeutung, wie in der vorhergehenden Tabelle):

Säuren aus:	A	B
Maschinenöldestillat .	9,2 %	6,1 %
Spindelöldestillat . .	8,9 „	5,5 „
Kerosindestillat . . .	8,4 „	5,2 „

Andererseits werden auch Naphthensäuren zum Teil nicht umkehrbar adsorbiert; d. h. lassen sich aus Floridin selbst mit großem Überschuß Benzin nicht vollständig auswaschen. Und ebenso wie bei Harzstoffen, finden wir auch hier, daß ein Teil der mit Benzin nicht mehr extrahierbaren Naphthensäuren sich mit Benzol, die nach Behandlung mit Benzol noch zurückgebliebenen mit Äther extrahiert werden können.

Wenig untersucht ist bisher das Verhalten bei der Adsorption von Stickstoff- und Schwefelverbindungen der Erdöle; man kann aber schon jetzt sagen, daß sie sich ziemlich leicht adsorbieren lassen. So war in den Versuchen von Hilpin und Schneeberger[2]) der N-Gehalt eines Erdöls nach Filtration durch Floridin von 0,761 auf 0,08 % gefallen; auf ähnliche Weise habe ich in einem mexikanischen Erdöl eine Abnahme des S-Gehalts von 2,15 auf 0,75 % gefunden[3]). Eine nähere Untersuchung verschiedener hierher gehörender Erdölbestandteile wäre gewiß von großem Interesse.

Von verschiedenen Kohlenwasserstoffen der Erdöle findet man die

---

handlung von festen oder viskosen Stoffen mit Entfärbungspulvern, diese Stoffe in einer Flüssigkeit auflöst: die Entfärbung in Benzinlösung wird viel besser vor sich gehen, als in Kerosin- oder Benzollözung.

[1]) Petroleum 2, Nr. 24. [2]) Americ. chem. journ. 50, 59, 1913.

[3]) Sehr interessant ist der Befund Dunstans, daß geglühtes Bauxit nur dann entschwefelnd wirkt, wenn es unter Luftzutritt, nicht aber in vacuo abgekühlt worden war; dies weist daraufhin, daß hier auch katalytische Oxydationsvorgänge mit im Spiele sind.

größte Adsorbierbarkeit bei den ungesättigten, wie es auch nach der hier vertretenen Adsorptionstheorie zu erwarten ist. Die normalen Erdöldestillate, besonders die niederen Fraktionen, sind bekanntlich sehr arm an Kohlenwasserstoffen; anders die Produkte des Craking und noch mehr der tiefen pyrogenetischen Zersetzung. Hier treffen wir, besonders in den niederen Fraktionen, große Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, und bei der Behandlung solcher Produkte mit Floridin u. dgl. findet eine weitgehende Polymerisation dieser Verbindungen statt[1]). So wird Amylen zu Di- und Triamylen, sowie noch höhermolekulären Produkten polymerisiert, wobei ziemlich viel Wärme frei wird[2]). Die Behandlung von Erdölprodukten mit Adsorptionsmitteln hat daher stets eine Abnahme der Jodzahl zur Folge.

Auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe folgen, was ihre Adsorbierbarkeit betrifft, die aromatischen, dann Naphthene, und am schwächsten werden die Grenzkohlenwasserstoffe adsorbiert. Hier läßt sich aber stark der Einfluß eines Faktors merken, von welchem oben die Rede war — des Molekulargewichts: aus Gemischen von Benzol mit hochmolekularen Polynaphthenen oder Grenzkohlenwasserstoffen lassen sich die letzteren adsorbieren. Sehr interessant und von praktischer Wichtigkeit ist es, daß hochmolekulare Paraffine leichter, als hochmolekulare Polynaphthene adsorbiert werden. Wenn man daher ein von Harzstoffen befreites Vaselin (also ein Gemisch von Paraffinen mit Polynaphthenen) in geschmolzenem Zustande mit Floridin behandelt, so wird ihm durch dieses ein Teil seines Paraffins entzogen. So fand ich, daß der Paraffingehalt eines weißen Vaselins nach Behandlung mit 40% Floridin von 9,35 auf 6,8%, und dementsprechend der Schmelzpunkt von 37,5 auf 33° gefallen war. Die Adsorption der hochmolekularen Paraffine kommt auch bei der üblichen Raffination der Vaseline durch Filtration über Entfärbungspulver zum Vorschein: die ersten Filtratfraktionen weisen nämlich niedrigere Schmelzpunkte auf, als die nachfolgenden, wobei dieser Unterschied mehrere Grade betragen kann. Ebenso deutlich ausgeprägt findet man den Einfluß der Molekulargröße, wenn man Adsorptionspulver auf Gemische von Grenzkohlenwasserstoffen allein einwirken läßt; so fand ich, daß der Schmelzpunkt eines Paraffins, nach Behandlung im geschmolzenen Zustande mit 25% Floridin von 62° auf 61° gefallen war; das vom Floridin adsorbierte und mittels Benzin zurück extrahierte Paraffin hatte dagegen einen höheren Schmelzpunkt, als das ursprüngliche — nämlich 64°. Ähnlicherweise fiel der Schmelzpunkt eines Zeresins nach derselben Behandlung von 85° auf 83°, während der Schmelzpunkt des im Floridin zurückgehaltenen und dann extrahierten Anteils gleich 88° gefunden wurde[3]).

[1]) Näher darüber Kolloid-Zeitschr. 11, 17.

[2]) Durch Polymerisation, unter Bildung von hochmolekularen gefärbten Verbindungen, muß man auch die von mir gefundene Tatsache erklären, daß das mit Floridin behandelte Erdöl (oder Erdöldestillat), mit allen Extrakten aus dem Floridin vereinigt, eine dunklere Farbe aufweist, als das ursprüngliche, auf dasselbe Volum mit Benzin verdünnte Erdöl.

[3]) Im Widerspruch zu dem hier Mitgeteilten behaupten Rakusin (Petro-

Da die Adsorbierbarkeit der Paraffinkohlenwasserstoffe mit ihrem Molekulargewicht zunimmt, so läßt unsere Adsorptionstheorie erwarten, daß die Entfärbung der Paraffine (d. h. die Ausscheidung von harzigen und dergleichen Stoffen) durch Adsorption um so schwieriger vor sich gehen, d. h. um so mehr Entfärbungspulver fordern muß, je höher der Schmelzpunkt des Paraffins; in der Tat wird nach Graefe[1]) beim Entfärben von Zeresin viel mehr Entfärbungspulver verbraucht, als für die niedrigermolekularen Paraffine.

Für die Raffination von Erdölprodukten durch Adsorption kommen gegenwärtig im allgemeinen zwei Gruppen von feinporigen Stoffen in Betracht: 1. amorphe Kohlenarten (Knochenkohle, Blutkohle u. dgl.); 2. verschiedene Arten von Hydrosilikaten oder sogenannten „Fullererden" (Floridin, Frankonit usw.). Während in früheren Jahren hauptsächlich verschiedene Kohlenarten als Entfärbungsmittel verwendet wurden, nimmt in der letzten Zeit deren Verbrauch ab, derjenige von Hydrosilikaten dagegen ganz enorm zu[2]).

Eine eingehende Untersuchung verschiedener Sorten von Floridaerde (Floridin) seitens J. Porter[3]) ergab für sie folgende Zusammensetzung:

SiO_2	von	44,0	bis	72,0 %
Al_2O_3	„	5,0	„	33,0 %
Fe_2O_3	„	1,2	„	15,0 %
CaO	„	0,3	„	7,4 %
MgO	„	0,4	„	4,3 %
K_2O und Na_2O	„	0,4	„	8,3 %
H_2O	„	4,3	„	25,0 %
P_2O_5, SO_3 usw.		kleine Mengen[4]).		

Wie Porter annimmt, haben sich Floridine durch Verwitterung und Zersetzung von Hornblenden und Augiten — und nicht, wie Tone, aus Feldspaten — gebildet. Ähnliche Zusammensetzung, und wahrscheinlich auch ähnlichen Ursprung, hat auch die sogenannte Pfirschinger Erde (Frankonit)[5]).

Das hohe Adsorptionsvermögen der Hydrosilikate hängt in erster Linie mit ihrer inneren Struktur zusammen. Die beiliegenden Photographien (Taf. III) sind Abbildungen von 1. grobgemahlenem Floridin (Abb. 20); 2. feingemahlenem Floridin in gewöhnlichem Lichte (Abb. 22); 3. demselben in polarisiertem Lichte (Abb. 23); 4. gefälltem Kalziumkarbonat in polarisiertem Lichte (Abb. 21). Der Vergleich der Bilder 22 und 23 (beide stellen dasselbe Feld dar!) zeigt deutlich, daß auch die kleinen Körnchen der feingemahlenen Erde nicht

---

leum 18, Nr. 1 und 2) und Burstin (ebenda 19, Nr. 5), daß Adsorptionspulver aus paraffinhaltigen Erdölen nur niedrigschmelzende weiche, nicht aber hochschmelzende Hartparaffine adsorbieren. Wir haben die Versuche der genannten Autoren mit meinem Mitarbeiter N. Tschernojukow auf das sorgfältigste nachgeprüft und konnten keine ihrer Angaben bestätigen.

[1]) Petroleum 3, 294. [2]) Nach einer anonymen Mitteilung im Journ. of ind. eng. chem. 1915, 353, bedient sich die „Burmah Oil Co." zur Entfärbung von Erdölprodukten eines indischen, bei 500° entwässerten Bauxits.

[3]) Chem. Rev. 1908, Nr. 10 und 11.

[4]) In einer Probe Floridin haben wir auch 0,2 % CO_2 gefunden.

[5]) Hvid: Petroleum 6, 429.

massiv sind, sondern eine sehr feine Mikrostruktur besitzen, indem das amorphe Substrat durch winzige Kriställchen — wohl unverändert gebliebene Reste des ursprünglichen Minerals — durchschossen ist. Dem amorphen Teil kommt eben das Adsorptionsvermögen zu, was mit großer Wahrscheinlichkeit daraus geschlossen werden muß, daß das rein kristallinische Kalziumkarbonat, obwohl seine einzelnen Teilchen viel kleiner als die des Floridins sind, eine — wenigstens den Erdölprodukten gegenüber — ganz minimale Adsorptionskraft besitzt; ebenso unwirksam sind den Erdölprodukten gegenüber auch andere feinkristallinische Pulver, wie Bariumsulfat usw. Es kann als sicher angenommen werden, daß die inhomogenen Floridinkörnchen von unzähligen mikroskopischen und vielleicht auch ultramikroskopischen Kanälchen durchsetzt sind, wodurch ihre adsorbierende Fläche gunz enorme Vergrößerung erfährt. Denn bei der Behandlung verschiedener Erdölprodukte, einmal mit grob-, das andere Mal mit feingemahlenem Floridin (beide in gleichen Mengen genommen), habe ich gefunden[1]), daß allerdings der Prozeß der Adsorption mit dem zweiten schneller als mit dem ersten verläuft, daß aber das Endresultat in beiden Fällen dasselbe ist; da die gesamte „äußere" Oberfläche des feinen Floridins die des groben (natürlich bei gleichen Gewichten) um sehr vieles übertrifft, so kann die Adsorptionswirkung sich bei den beiden nur dann ausgleichen, wenn das bearbeitete Öl in das Innerste der einzelnen Körnchen Zutritt findet, wenn es diese ganz intim durchdringen kann, wenn, mit anderen Worten, das Floridin durch und durch porös ist. Vielleicht kann man sogar von einer mizellaren oder wabigen Struktur des Floridins (und wohl auch anderer aktiven Hydrosilikate) sprechen und in der Adsorption eine der Quellung von Kolloiden verwandte Erscheinung erblicken.

Sehr interessant, wenn kausal auch noch gar nicht aufgeklärt, sind die Veränderungen im Adsorptionsvermögen der Hydrosilikate nach ihrer Behandlung mit verschiedenen chemischen Agenzien. Die folgende Tabelle gibt einige der von Porter[2]) an verschiedenen Floridinarten erhaltenen Resultate wieder.

Floridinsorte	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	CO_2 %	H_2O %	P_2O_5 %	Grad der Entfärb.
Owl Co.	48,2	17,8	2,09	10,84	3,33	7,93	8,91	1,20	12
do., behandelt m. konzentrierter HCl .	90,88	3,40	—	0,05	—	—	5,14	—	16
Fairbank.	59,4	19,9	5,14	3,29	2,90	0,04	6,75	0,06	12
do., behandelt m. konzentrierter HCl .	86,8	5,95	0,90	0,27	0,27	—	4,55	—	12
Eimer & Amend . . .	60,2	21,0	7,8	2,8	2,6	—	7,5	—	13
do., behandelt m. konzentrierter HCl .	75,3	17,2	5,04	—	2,46	—	—	—	5
do., behandelt m. 5%iger NaOH . .	—	—	—	—	—	—	—	—	15

Die Grade der Entfärbung sind hier in einer willkürlich gewählten Skala ausgedrückt, wobei die höheren Nummern einer stärkeren Fär-

[1]) Kolloid-Zeitschr. 11, 17. [2]) l. c.

bung entsprechen. Man sieht aus diesen Zahlen, wie schwer es ist, die Entfärbungswirkung (und im allgemeinen das Adsorptionsvermögen) der Hydrosilikate mit ihrer chemischen Zusammensetzung in irgendwelchen Zusammenhang zu bringen. Aber auch wenn man sich der inneren Struktur zuwendet, bleibt es vorläufig ganz unverständlich, warum eine und dieselbe Behandlungsweise bei so nahen Produkten, wie es die verschiedenen Floridinsorten sind, ihr Adsorptionsvermögen das eine Mal erniedrigen, das andere erhöhen. Sollte man doch glauben, daß die Behandlung mit allen chemischen Agenzien, durch welche gewisse Bestandteile der Silikate sich herauslösen lassen, die Porosität und demnach auch das Adsorptionsvermögen des zurückbleibenden Teiles erhöhen müßte. Daß es nicht immer und sogar meist nicht der Fall ist, sondern die chemische Behandlung für das Adsorptionsvermögen auch nachteilig sein kann, spricht eben, wie ich glaube, wiederum für das Vorhandensein in den betreffenden Stoffen von ganz feinen und delikaten inneren Strukturen, die gegen chemische Eingriffe sehr empfindlich sind und deren Abhängigkeiten gegen verschiedene Behandlungsweisen uns kausal noch ganz unbekannt bleiben. Hierher gehören auch die Veränderungen, die verschiedene Hydrosilikate durch das Glühen erleiden. Viele Hydrosilikate erlangen ihr größtes Adsorptionsvermögen erst nach schwachem Glühen, wobei nicht nur das hygroskopische, sondern zum Teil auch das konstitutionelle Wasser ausgetrieben wird; ein zu starkes Glühen wirkt dagegen sehr nachteilig (vielleicht infolge einer Abschmelzung und Zusammensinterung, obwohl unter Mikroskop auch nach einem sehr starken Glühen keine Veränderungen im Charakter der Oberfläche zu merken sind). Andere Hydrosilikatsorten erfordern wiederum kein Glühen oder selbst kein Trocknen; ja für einige Frankonite wird sogar ein Zusatz von kleinen Mengen Wasser zu dem zu raffinierenden Öle empfohlen[1]). Sehr interessant in dieser Beziehung ist das Verhalten von Floridin. Folgende Tabelle zeigt den Einfluß des Wassergehalts auf seine Adsorptionskraft, gemessen sowohl an der Entfärbung eines Mineralöls, wie an der Adsorption von Benzoesäure aus Benzinlösung.

Wassergehalt des Floridins in %	Farbe des mit Floridin behandelten Öls, mm[2])	Adsorbierte Benzoesäure in % des Floridingewichts[3])
16,7	33	4,86
13,0	35	8,73
11,0	41	9,45
9,8	39	8,64
8,7	38	7,20
8,3	38	7,47
5,3	36	5,94
3,3	34	5,40
0	25	1,21

[1]) Über den Einfluß des Glühens auf die Entfärbungskraft verschiedener Bleicherden vgl. Graefe: Petroleum 3, 438; Scholz: ebenda 437; Porter: l. c.

[2]) Ursprüngliche Farbe des Öls 23 mm; in jedem Versuch pro 100 g Öl 5 g Floridin genommen, gerechnet jedesmal auf wasserfreie Substanz.

[3]) In jedem Versuch pro 30 ccm $^1/_{10}$-norm. Lösung 1 g Floridin genommen, gerechnet jedesmal auf wasserfreie Substanz.

Wir sehen somit, daß partielle Entwässerung von Floridin seine entfärbende und überhaupt seine adsorbierende Kraft ganz enorm steigen läßt, daß aber bei gewissem Wassergehalt die Adsorptionskraft ein Maximum erreicht, um dann bei weiterer Entwässerung wieder abzunehmen, so daß vollständig entwässertes Floridin seine adsorbierende und besonders speziell entfärbende Kraft nahezu ganz verloren hat. Sehr interessant ist der Umstand, daß eine Abnahme der Adsorptionskraft bei zu weitgehender Entwässerung auch dann eintreten kann, wenn diese nicht durch starkes Glühen, sondern bei verhältnismäßig niedriger Temperatur geschehen war. Mehr als das: ein durch kurzes Erhitzen bei 350 bis 360° bis auf 8 bis 9% Wassergehalt gebrachtes Floridin entfärbt besser, als ein durch langes Erhitzen bei 200 bis 250° bis auf 5 bis 6% H_2O entwässertes. Man muß annehmen, daß hier zwei Umstände mitspielen: einerseits hat die Entwässerung zur Folge, daß die Moleküle der zu adsorbierenden Stoffe die Möglichkeit erlangen, in nähere Berührung mit der Oberfläche der eigentlich aktiven Floridinteilchen zu kommen; aber andererseits wird eine zu weitgehende Entwässerung von einer Zusammensinterung des Floridins begleitet, wodurch seine Gesamtoberfläche und somit auch die Adsorptionskraft abnehmen müssen.

Schließlich sei ein Stoff erwähnt, dessen adsorbierende Kraft auch nach sehr starkem Glühen unvermindert bleibt; es ist die auch sonst sehr interessante „gewachsene" Tonerde von Wislicenus[1]), die aus Aluminiumgrieß und Wasser unter der katalytischen Wirkung von kleinen Mengen Aluminiumamalgam sich bildet und eine außerordentlich feinfaserige und voluminöse Substanz von sehr großer Adsorptionskraft vorstellt. Dieses Präparat gibt übrigens ein eklatantes Beispiel dafür, daß das Adsorptionsvermögen eines Stoffes viel mehr durch seine innere Struktur, als durch chemische Zusammensetzung bedingt wird, denn das Entfärbungsvermögen für Erdöle der auf gewöhnliche Weise gefällten (ebenfalls amorphen) Tonerde ist sehr schwach.

Bei der Beurteilung der entfärbenden Kraft verschiedener Adsorptionsmittel muß der Umstand beachtet werden, daß die Adsorptionswirkung eine sehr spezifische ist; d. h. wenn ein gewisses Öl durch das Pulver A leichter als durch das Pulver B sich entfärben läßt, so braucht dies keinesfalls auch für jedes andere Öl zu gelten. Zur Illustration mögen folgende Zahlen dienen:

	Leichtes Maschinenöl	Vaselinöl
Pulver A, roh . . .	22	44
„ „ geglüht . .	25	92
„ B, roh . . .	20	50
„ „ geglüht . .	20	68
„ C, roh . . .	18	30
„ „ geglüht . .	32	70

Die Zahlen geben an die Farbe der Öle (in Millimetern eines willkürlich gewählten Glases) nach Behandlung mit gleichen Mengen ver-

[1]) Abhandl. z. Kolloidchem. 11, 1908; Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 801 und 1676.

schiedener Entfärbungspulver (jedesmal auf wasserfreie Substanz gerechnet). Wir sehen, daß die Entwässerung der Erden A und B ihre Entfärbungskraft gegenüber Maschinenöl nahezu oder ganz unverändert, aber gegenüber Vaselinöl ganz bedeutend steigen ließ; daß das Maschinenöl am stärksten durch geglühte Erde C, das Vaselinöl dagegen durch geglühte Erde A entfärbt wurde usw. Bei der Wahl eines Entfärbungspulvers für ein bestimmtes Produkt muß man daher seine Wirkung durchaus an diesem Produkt selbst direkt prüfen und sich nicht mit Angaben über seine Wirkung auf andere Erdölprodukte begnügen; noch weniger zulässig ist es, wie es Pyhälä vorschlägt[1]), den Wert eines Pulvers als Entfärbungsmittel für Erdölprodukte nach seiner Adsorptionskraft gegenüber organischen Farbstoffen zu bemessen.

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß bei der Wahl eines Entfärbungspulvers außer seiner entfärbenden Kraft noch ein wichtiger Umstand in Betracht zu ziehen ist: sein Vermögen, das behandelte Produkt in seinen Poren zurückzuhalten. Im groben Durchschnitt kann man sagen, daß in gut abgepreßtem Pulver das anderthalbfache Gewicht an behandeltem Öl zurückbleibt; dies Verhältnis ist aber nicht nur für verschiedene Öle, sondern auch für verschiedene Pulver verschieden; und natürlich, je weniger Öl das Entfärbungspulver in seinen Poren behält, um so kleiner die Raffinationsverluste.

Die Behandlung der Erdölprodukte mit feinporigen Stoffen kann auf zweierlei Weise geschehen. Entweder mischt man eine bestimmte Menge Pulver (in diesem Falle möglichst feingemahlen) dem Öle zu und läßt es unter fortwährendem Umrühren und eventuellem Erwärmen eine Zeitlang einwirken; oder aber läßt man das Öl durch eine mehr oder weniger hohe Schicht grobkörnigen Pulvers langsam filtrieren. Im ersten Falle wird das ganze Quantum Öl gleichmäßig entfärbt erhalten; bei der zweiten Behandlungsweise dagegen bleibt die Entfärbung des allmählich abfließenden Filtrates nicht dieselbe, sondern nimmt stetig ab, so daß die erste Fraktion eventuell ganz farblos erhalten werden kann, die nachfolgenden aber immer stärker gefärbt erscheinen.

Es war das große Verdienst D. Days, zum erstenmal nachgewiesen zu haben, daß die Filtration der Erdöle durch feinporige Media nicht nur ihre Entfärbung, sondern auch eine Scheidung in Fraktionen von verschiedenen spezifischen Gewichten, Siedetemperaturen, Viskosität usw. zur Folge haben kann (sogenanntes Daysches Phänomen). Die erste Filterfraktion kann nämlich bedeutend leichter sein und niedriger sieden als die zweite, diese als die dritte usw., wie es z. B. die folgende einer Arbeit von Herr[2]) entnommene Tabelle zeigt. Das Aus-

---

[1]) Kolloid-Zeitschr. 10, 80. Neuerdings haben Parsons und Churchill (Brennstoffchem. 1922, 300) die von mir entdeckte Reaktion von Pinen mit Floridin zur Bewertung des letzteren herangezogen: die dabei frei werdende Wärme soll ein Maß für die Güte des Floridins bilden. Auch dieses Kriterium scheint mir im allgemeinen nicht ganz zuverlässig und nur zur vergleichsweisen Bewertung von Floridinsorten derselben Provenienz geeignet zu sein.

[2]) Petroleum 4, 1286.

gangsprodukt war hier ein Rohöl von Binagady (bei Baku) mit folgenden Eigenschaften: spez. Gew. 0,916; Flammpunkt 46°; Viskosität E_{50} 2,35; Verharzung (mit Schwefelsäure) 38%; Formolitzahl 63,3. Die Eigenschaften der durch Filtration erhaltenen Fraktionen waren nun folgende:

Nr. der Fraktion	Spez. Gew.	E_{50}	Flammp.	Formolitzahl	Farbe
1	0,8565/14° C	1,4	47°	1,0	farblos
2	0,8568/17° C	1,4	48°	—	„
3	0,862/17° C	1,4	49°	—	gelblich
4	0,874/17° C	1,55	47°	—	„
5	0,884/17° C	1,55	47°	—	zitronengelb
6	0,885/17° C	1,55	47°	—	rötlich-zitronengelb
7	0,891/18° C	1,55	49°	—	die Farbe der Filtrate geht durch alle Abtönungen von rot allmählich in die Färbung der stark fluoreszierenden Balachany-Naphtha über.
8	0,892/18° C	1,60	48°	—	
9	0,893/18° C	1,60	48°	16,6	
10	0,896/15° C	1,60	49°	—	
11	0,894/18° C	1,60	49°	—	
12	0,897/19° C	1,60	50°	—	
13	0,899/18° C	1,60	50°	—	
14	0,900/18° C	1,60	50°	—	
15	0,900/18° C	1,60	50°	40,0	

Dieser charakteristische Verlauf der Filtration von Erdölprodukten und besonders der Umstand, daß es vorwiegend die leichtflüssigen, weniger viskosen Bestandteile sind, die in den ersten Filterfraktionen erscheinen, während ihnen viskosere, d. h. schwerer bewegliche Fraktionen nachfolgen, machen es begreiflich, daß für die Erklärung des Prozesses von mancher Seite noch immer die bereits von Day ausgesprochene Ansicht als richtig anerkannt wird, die dahin hinausläuft, daß wir es hier mit einem ungleich schnellen Aufstieg verschiedener Bestandteile der Erdöle in den kapillaren Gängen der Filtrierschicht zu tun hätten; die leichtflüssigen sollen voraneilen, die viskosen nachbleiben — ein Analogon zum bekannten Prozeß der Scheidung verschiedener Gase durch Ausströmen aus engen Öffnungen oder aus Kapillaren.

Wenn nun diese von Day und anderen vorgehaltene Analogie schon durch Berücksichtigung der inneren Verschiedenheit des flüssigen und des Gaszustandes hinfällig wird (weshalb z. B. W. Ostwald die der Filtration ähnliche Erscheinung des Kapillaraufstieges von Lösungen im Filtrierpapierstreifen ohne weiteres als einen Adsorptionsprozeß auffaßte) so habe ich[1]) es doch für nicht überflüssig erachtet, die Ansicht von Day durch direkte Versuche zu prüfen, wobei sich ihre vollständige Unhaltbarkeit ergab. Mit ihr ist z. B. die Tatsache unvereinbar, daß der Effekt der Filtration von Erdölen und ihren Derivaten auch durch den feinsten Sand ein äußerst schwacher und gegenüber dem Wirkungseffekt eines viel gröber gemahlenen Floridins nahezu verschwindend klein ist; dieses ließe sich vom Standpunkte Days nur auf die Weise deuten, daß der Filtrationsvorgang im Floridin hauptsächlich in den unzähligen mikroskopischen Kanälchen innerhalb der einzelnen Floridin-

[1]) Petroleum 8, Nr. 2.

körner stattfinde, während im Sande, dessen Körner nicht porös sind, die Filtration nur durch die verhältnismäßig groben und daher viel weniger wirksamen Kanäle zwischen den Körnern möglich sei. Solche von Day und anderen wirklich vorgeschobene Erklärung kann aber nicht als stichhaltig anerkannt werden, denn auch im Floridinfilter geht die fortschreitende Bewegung des Öles so gut wie ausschließlich in den Kanälen zwischen den Körnern und nicht innerhalb der Körner vor sich; dies folgt ganz unzweideutig aus der Tatsache, daß, falls man den Filter statt des groben mit ganz fein gemahlenem Floridin füllt, die Filtration des Öles außerordentlich verlangsamt wird, bzw. praktisch aufhört.

Gegen die Annahme Days spricht auch folgendes. Wäre die Fraktionierung des filtrierenden Öles eine Folge von ungleich schneller Bewegung verschiedener Ölbestandteile, so müßten den ersten, an schweren, langsam sich bewegenden Substanzen verarmten Filterfraktionen solche, die sich umgekehrt mit diesen nachhinkenden Stoffen angereichert haben, folgen. Der direkte Versuch unter richtig gewählten Bedingungen zeigte aber auch keine Spur einer solchen Anreicherung, und die scheinbar entgegengesetzten Resultate von Day und anderen können, wie wir bald sehen werden, nicht als Beweise für die Hypothese von Day gelten.

Weiter wurde der Effekt der Filtration mit demjenigen der wiederholten Behandlung durch Mischen und Rühren verglichen; sobald beide Behandlungen in bezug auf das Floridin erschöpfend waren, konnte bei beiden Behandlungsweisen kein Unterschied konstatiert werden, d. h. nahm das Floridin sowohl beim Filtrieren, wie beim Mischen dieselben Mengen schwerer und färbender Stoffe in sich auf.

Schließlich habe ich gefunden, daß selbst die viskosesten Kohlenwasserstoffe der Zylinderöle, von ungesättigten Verbindungen, Asphaltstoffen usw. gut gereinigt und in Benzin gelöst, beim Filtrieren durch das Floridin nur sehr schwach adsorbiert werden, während z. B. das unvergleichlich weniger viskose und leichter bewegliche Benzol sich bei gleicher Behandlungsweise ziemlich stark adsorbieren läßt; die Viskosität und Schwerbeweglichkeit haben somit mit der Adsorbierbarkeit und Filtrationsfähigkeit nichts zu tun.

Man kann es daher als erwiesen betrachten, daß bei der Filtration durch poröse Media keine Trennung der Bestandteile des filtrierenden Öles infolge ihrer verschiedenen Beweglichkeit stattfindet, sondern daß das Wesen der Filtration, ebenso wie der Mischung, nur in der Adsorption gewisser Stoffe durch das poröse Medium besteht. Die Spaltung des filtrierenden Öles in verschiedene Filterfraktionen von steigenden spezifischen Gewichten, Viskositäten usw. ist aber leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß die adsorbierende Kraft des Pulvers im Laufe der Filtration sich allmählich erschöpft, so daß immer größere Mengen von schweren, gefärbten und dergleichen Substanzen frei durchgelassen werden.

Der Vorgang der Adsorption beim Filtrieren der Rohöle oder Destillate durch feinporöse Stoffe muß also, ebenso wie beim Mischverfahren, folgenderweise gedacht werden. Das z. B. mit Floridin zusammen-

tretende Öl wird von diesem aufgesaugt. Die in den Naphthenen und flüssigen Grenzkohlenwasserstoffen gelösten Pigmente, Säuren, Asphalt- und Harzstoffe u. dgl. werden bei der Berührung mit Floridinmizellen von diesen höchstwahrscheinlich momentan adsorbiert. In den kapillaren Gängen und intermizellaren Räumen des Floridins bleibt dann reines, bzw. sehr verarmtes „Lösungsmittel" zurück. Neue Moleküle der adsorbierbaren Stoffe diffundieren nun in diese Räume aus dem umgebenden Öl hinein, wodurch auch dieses, nicht in das Innere der Floridinkörnchen aufgesaugte Öl an betreffenden Stoffen verarmt; die hineindiffundierten Moleküle werden ihrerseits adsorbiert, wodurch der Diffusionsstrom von neuem einsetzt, usw. — bis eben die adsorbierende Kraft des Floridins erschöpft worden ist. Die Zeitspanne, die zum Erreichen dieses Grenzzustandes erforderlich ist, hängt einerseits von der Natur des Floridins, d. h. dessen innerer Struktur, sowie Korngröße, andererseits von der Natur der zu adsorbierenden Stoffe, sowie von der Temperatur ab. Die Sättigung findet natürlich um so schneller statt, je feiner das Adsorbens gemahlen ist, je kleiner die Moleküle der zu adsorbierenden Verbindungen, je weniger zähe das Öl, je höher die Temperatur usw.

Bei der Beurteilung des Filtrationsprozesses ist noch eine weitere Erscheinung zu berücksichtigen, die darin besteht, daß die der Adsorption fähigen Stoffe sich gegenseitig aus dem Floridin verdrängen können; wenn man z. B. Floridin mit reinen Schmierölkohlenwasserstoffen gesättigt hat und es dann etwa in eine Lösung von Asphaltstoffen hineinbringt, so lassen sich die ersteren durch die letzteren verdrängen. Bei der Filtration von Erdölen und Erdölprodukten durch poröse Stoffe ist es daher sehr wohl möglich, daß z. B. die Viskosität, die in den ersten Filterfraktionen kleiner als die des Ausgangsöles ist, in den folgenden über diese hinauswächst. Die Adsorption von Schmierölkohlenwasserstoffen durch das Floridin ist nämlich bedeutend schwächer als die von Asphalt- und Harzstoffen u. dgl. Im Anfange des Filtrationsprozesses, wo die ersten Filterfraktionen die ganze Höhe des noch frischen Filtriermaterials passiert haben, wo also das Floridin dem Öl gegenüber in großem Überschusse ist, können zuerst, in unteren Schichten [1]), Asphalt- und Harzstoffe, dann, in den höheren Filterschichten, auch die schwerer adsorbierbaren Schmierölkohlenwasserstoffe zur Adsorption gelangen; in dem Maße aber, wie die Adsorptionskraft des Floridins in den unteren Schichten des Filters sich erschöpft, gelangen die Asphalt- u. dgl. Stoffe in die höheren Schichten und verdrängen hier die zuerst adsorbierten Schmierölkohlenwasserstoffe. Und so kann es kommen, daß die späteren Filterfraktionen sich mit Schmierölkohlenwasserstoffen und anderen schweren Bestandteilen über deren Gehalt im ursprünglichen Öle hinaus anreichern [2]). So haben Engler und Albrecht [3]) beim Filtrieren eines Erdöls vom spez. Gew. 0,7929 in der ersten Filterfraktion das spez.

[1]) Vorausgesetzt, daß die Filtration, wie es meist üblich ist, von unten nach oben geschieht.

[2]) Dieselbe Erklärung für die Anhäufung gewisser Erdölbestandteile in den letzten Filterfraktionen gibt auch Ubbelohde (Engler-Höfers: Erdöl 1, 125).

[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901.

Gew. 0,7812, in der zehnten aber 0,8032 gefunden; in den weiteren Fraktionen nahm das spezifische Gewicht ab. Auf ähnliche Weise muß auch die Beobachtung Days[1]) erklärt werden, wonach man bei der Filtration von dünnflüssigem pennsylvanischen Rohöl durch Fullererde *zuerst benzinartige, zuletzt aber dicke, vaselinähnliche (also paraffin*reiche) Fraktionen erhält.

Ich habe soeben die verschiedenen Erdölbestandteile aufgezählt, die eine Tendenz zum Adsorbiertwerden durch feinporöse Stoffe besitzen und bei genügendem Überschuß der letzteren wirklich alle adsorbiert werden. Reicht aber die Menge des Adsorbens zur Ausscheidung aller adsorbierbaren Verbindungen nicht aus, so findet zwischen diesen so zu sagen ein Wettkampf um das Adsorbens statt. Die komplizierten Vorgänge und die Gleichgewichtszustände, die daraus resultieren, sind noch gar nicht untersucht worden und liegen vollständig im Dunkeln, obwohl ihre Kenntnis von sehr großem Interesse wäre. Vorläufig, aus den Untersuchungen über die allgemeine Theorie der Adsorption, kann man eben nur schließen, daß die verschiedenen Bestandteile der Erdölprodukte bei ungenügender Menge des Adsorbens gegenseitig in der Adsorption beschränken müssen; und zwar, je stärker irgend ein Bestandteil an und für sich adsorbiert wird, um so mehr wird seine Adsorption auch in Gemischen mit anderen Stoffen vorherrschen. Da, wie oben auseinandergesetzt, die Harzstoffe die größte Adsorbierbarkeit aufweisen, so lassen sie sich auch aus Erdölen und Erdölprodukten vorzugsweise vor anderen Bestandteilen adsorbieren[2]). Es empfiehlt sich aus praktischen Rücksichten, solche Bestandteile, die sich auf billige Weise durch rein chemische Behandlung ausscheiden lassen (z. B. Naphthensäuren durch Alkalien, Stickstoffbasen durch verdünnte Säure usw.), vor der Behandlung mit adsorbierenden Stoffen auf diese Weise wirklich zu entfernen. Es ist auch ganz allgemein üblich, der Behandlung mit Hydrosilikaten u. dgl. die gewöhnliche Raffination mit Schwefelsäure und Natronlauge vorangehen zu lassen.

Wie wir gesehen haben, kann die Behandlung der Öle mit adsorbierenden Stoffen auf zweierlei Weise: durch Mischen oder Filtration vorgenommen werden. Nach dieser und jener Methode kann ein beliebiger Grad der Raffination erreicht werden, und die Wahl zwischen den beiden geschieht nach rein praktischen Rücksichten, in erster Linie in Abhängigkeit davon, ob man das gesamte Ausgangsprodukt nur bis zu einem bestimmten Grade raffinieren oder es in mehrere Fraktionen von verschiedenem Raffinationsgrade scheiden will; im ersten Falle wird man meist zur Mischmethode, im zweiten zur Filtration greifen. Der große Vorzug der Mischmethode gegenüber der Filtration liegt in der viel größeren Geschwindigkeit des Prozesses; dies um so mehr, als für

[1]) Naphtha 1901, 12; die Originalarbeit von Day liegt mir leider nicht vor.

[2]) Im Gegensatz dazu behaupten Rakusin und Burstyn (l. c.), daß beim Behandeln von paraffinhaltigen Erdölen mit verschiedenen Pulvern (selbst mit zerstoßenem Ziegel!) ganz bedeutende Mengen Weichparaffine, aber gar keine Harzstoffe sich adsorbieren lassen. Ich muß auch diese Angaben entschieden bestreiten.

die Filtration nur grobkörnige poröse Stoffe, für das Mischen die feinst gemahlenen Pulver benutzt werden können, in denen die Adsorption und speziell die Adsorption von gefärbten Substanzen viel schneller als in den groben vor sich geht: im allgemeinen kann man sich mit $^1/_2$ bis 1 stündigem Mischen begnügen. Die Kurve der Adsorptionsgeschwindigkeit (wenn man die Zeiten auf der Abszissenachse, die entsprechenden Adsorptionsgrade auf der Ordinatenachse aufträgt) hat nämlich einen „logarithmischen" Charakter, fällt also im Anfange steil herunter, macht aber dann — je nach den Umständen, mehr oder weniger schnell — eine Biegung und nähert sich nun, mit einer schwachen Neigung gegen die Abszissenachse, dieser asymptotisch an.

Der Vorzug der Filtration besteht dagegen in einer besseren Ausnutzung, bzw. geringerem Gebrauch des Adsorbens für einen bestimmten Entfärbungsgrad, was durch folgende zwei Umstände bedingt wird.

Für die Fälle der umkehrbaren Adsorption werden die quantitativen Verhältnisse im allgemeinen ziemlich gut durch die sogenannte Adsorptionsisotherme von Freundlich wiedergegeben:

$$\frac{x}{m} = K \cdot c^p.$$

Aus dieser Gleichung kann leicht der Schluß gezogen werden, daß bei der Behandlung einer bestimmten Lösung mit einer bestimmten Menge Adsorbens ein um so größerer Grad der Adsorption erreicht werden kann, in je kleineren Portionen das Adsorbens zugesetzt wird (vorausgesetzt, daß man die Lösung nach jeder Behandlung vor dem Zusatze einer neuen Portion des Adsorbens vom Pulver abfiltriert). Da aber bei der Filtration das Öl sukzessive mit einer sehr großen Anzahl sehr dünner Schichten des Adsorbens in Berührung gelangt, so daß die Filtration einer äußerst weitgehend fraktionierten Mischung gleichkommt, so muß der Effekt der Filtration auf die umkehrbar adsorbierten Stoffe ein größerer sein als derjenige einer, selbst in mehrere Operationen geteilten Mischung mit der gleichen Menge des Adsorbens.

Ein zweiter Umstand, der in demselben Sinne maßgebend ist und sowohl bei den umkehrbar, wie auch nicht umkehrbar adsorbierbaren Stoffen in Betracht kommt, ist der, daß das poröse Pulver neben der eigentlichen Adsorption eine gewisse Menge Öl als solches, ohne jede weitere Veränderung, in sich aufsaugt („absorbiert"); wenn man daher eine bestimmte Menge Adsorbens portionsweise, unter Filtration nach jeder Behandlung, zusetzt, so läßt man die nachfolgenden Portionen auf immer kleiner werdende Mengen Öl einwirken, d. h. erhöht dadurch den Wirkungseffekt der Behandlung.

Ich habe bisher nur von der Adsorption aus Lösungen, also von der Behandlung der Öle in flüssiger Form gesprochen. Die Adsorption im allgemeinen und speziell auch die von Asphalt- und Harzstoffen, färbenden Stoffen usw. aus Erdölprodukten geht aber auch bei der Behandlung von Öldämpfen mit porösen Körpern vor sich; es kann daher, wie wir schon gesehen haben, die Destillation mit der Reinigung in einen Prozeß vereinigt werden, wenn man die Destillatdämpfe durch

poröse, adsorbierende Stoffe streichen läßt[1]). Sehr wahrscheinlich ist es schließlich, daß die Adsorption auch bei den oben besprochenen katalytischen Vorgängen bei der pyrogenen Zersetzung, bei der Reduktion nach Sabatier-Senderens u. dgl. mit im Spiele ist.

Es bleibt mir nun noch einiges über die Regeneration von adsorbierenden Substanzen zu sagen. Ein Teil der adsorbierten Stoffen läßt sich daraus mittels Benzin extrahieren, wozu man sich gewöhnlich spezieller Extraktionsapparate, mit ununterbrochener Zirkulation von Benzin, bedient. Ein großer Teil der adsorbierten Substanzen widersteht aber, wie wir wissen, solcher Behandlung; die weitere Extraktion mit energischeren Lösungsmitteln wird, soviel mir bekannt, nirgend ausgeführt, und die Befreiung des Adsorbens von den organischen Verunreinigungen geschieht gegenwärtig ausschließlich durch Ausglühen unter freiem Zutritt von Luft. Das Adsorptionsvermögen des porösen Stoffes nimmt übrigens durch solche Behandlung mehr oder weniger stark ab, augenscheinlich infolge von Verstopfung der feinsten inneren Kanälchen durch Kohle u. dgl. Veränderungen der inneren Struktur.

Sehr interessant ist auch eine andere Behandlungsweise des mit Öl und adsorbierten Substanzen beladenen porösen Stoffen — nämlich durch Einwirkung von Wasser. Dieses verdrängt nämlich nicht nur das in den Poren des Adsorbens mechanisch eingeschlossene Öl, sondern zum Teil auch die adsorbierten Substanzen. So z. B. habe ich aus einem Floridin, durch das ein Solaröl vom spez. Gew. 0,882, Farbe 22 mm (willkürliches Glas) und Säuregrad = 0,312 % SO_3 filtriert worden war, durch Behandlung mit heißem Wasser ein Öl vom spez. Gew. 0,899, Farbe 7,5 mm und Säuregrad = 0,640 % SO_3 ausgeschieden. Bemerkenswert ist dabei, daß Naphthensäuren, die sich, wie oben erwähnt, aus dem Floridin mit Benzin so gut wie gar nicht extrahieren lassen, durch Wasser ziemlich leicht verdrängt werden. Wie Day und Gilpin[2]), sowie Gilpin und Bransky[3]) gefunden haben, kann diese Verdrängung der adsorbierten Stoffe, falls Wasser in kleinen Portionen zugesetzt wird, auch fraktionsweise vor sich gehen, so daß bei sukzessiver Zugabe von Wasser immer schwerere Öle, mit zunehmendem Gehalt an ungesättigten Verbindungen, an Schwefel u. dgl. in Freiheit gesetzt werden. Es sind somit die am leichtesten adsorbierbaren Stoffe, die der Verdrängung durch Wasser am meisten widerstehen. Durch Behandlung mit Wasser läßt sich dem porösen Stoffe ein größerer Teil der adsorbierten Substanzen als mit Benzin entziehen (so werden z. B. die Naphthensäuren, die der Benzinextraktion widerstehen, durch Wasser aus dem Floridin verdrängt); es hinterbleibt aber immer noch ein bedeutender Teil des Adsorbierten im porösen Stoffe zurück. So z. B. fanden Day und Gilpin in ihren Filtrationsversuchen mit einem Erdöl vom spez. Gew. 0,810, daß 100 g Floridin etwa 100 ccm Öl in sich zurückgehalten haben; durch fraktionsweise Behandlung mit Wasser wurden aus dem

[1]) Vgl. das Verfahren von Tweddler, s. Engler-Hoefer: 3, 541.
[2]) Journ. of the ind. eng. chem. 1909, 449.
[3]) Americ. journ. of chem. 1910, 44, 251,

Floridin Öle mit spez. Gew. 0,821, 0,818, 0,818, 0,821, 0,824 und 0,827, im ganzen etwa $^2/_3$ der absorbierten Menge, ausgeschieden. Bei weiterer Behandlung mit Wasser kam kein Öl mehr heraus, auch dann nicht, als unter einem Drucke von 200 t pro 1 Quadratzoll gepreßt wurde. Durch 3 bis 5stündiges Erhitzen bei 165° ließen sich, zusammen mit Wasser, noch etwa 5,3% des ursprünglich absorbierten Öles abdestillieren, und mittels Äther weitere 10,7% extrahieren, so daß das Floridin nach dieser ganzen Behandlung noch etwa 15% organischer Substanz in sich zurückgehalten hat.

Zum Schluß möchte ich noch eine mögliche Anwendungsweise der Adsorption zur Entfärbung von Erdölprodukten erwähnen. Wenn wir ein Mineralöl, welches Blei, Zinn u. dgl. in kolloidalem Zustande in sich gelöst enthält, mit einer wässerigen Elektrolytlösung durchschütteln, so wird das kolloide Metall koaguliert und fällt aus an der Grenze von Öl und Wasserlösung; dabei läßt sich ein Teil von Harzstoffen des Mineralöls durch das koagulierende Metall adsorbieren, wodurch eine merkliche Aufhellung des Öls erfolgt. Derselbe Effekt läßt sich auch beobachten, falls das Metall nicht in Öl, sondern im Wasser kolloid gelöst enthalten ist; so fand ich eine merkliche Aufhellung eines Kerosindestillats beim Schütteln mit wässeriger kolloidaler Bleilösung.

Auf ähnlicher Erscheinung beruht auch das Verfahren von Neumann[1]), nach welchem eine Raffination von Erdölprodukten durch Schütteln mit wässerigen Lösungen von gewissen organischen Farbstoffen oder Polyaminoverbindungen erreicht werden soll. Es findet dabei Ausscheidung dieser Stoffe in Form von Häutchen (vgl. S. 126) an der Grenze Öl — Wasser statt und ein Teil von harzigen und dergleichen Bestandteile wird durch diese Häutchen adsorbiert. Ich konnte diese Angabe Neumanns bestätigen, da z. B. die Farbe eines mit Benzin stark verdünnten Erdöls nach starkem Schütteln mit 1%iger Lösung Methylorange von 18 auf 23 mm abgenommen hat. Ich glaube aber, daß alle diese Verfahren, obwohl theoretisch interessant, vorläufig kaum praktische Bedeutung haben — dazu ist der zu erreichende Effekt zu schwach.

III. Produkte.

Kaum eine andere mit der Erdölindustrie verknüpfte Frage ist bisher so wenig durchgearbeitet geblieben, wie die der Klassifikation und Nomenklatur der Erdölprodukte. Nicht nur in verschiedenen Ländern, sondern oft von verschiedenen Produzenten desselben Landes werden diese Produkte verschieden eingeteilt und besonders mit verschiedenen Namen belegt. Eine rationelle Klassifikation stößt hier auf um so größere Schwierigkeiten, als es an einem allgemein anerkannten einheitlichen Prinzip der Einteilung mangelt und es sich als bequem erweist, bald die physikalischen Eigenschaften, bald die Verwendungsart

[1]) D.R.P. 266034.

der Produkte ihrer Klassifikation zugrundezulegen. Auch kann man sich nicht einer und derselben physikalischen Eigenschaft als Einteilungsprinzip für alle Gruppen von Erdölprodukten bedienen, sondern ist gezwungen, für verschiedene Gruppen verschiedene Eigenschaften als besonders maßgebend zu wählen. So z. B. wird man Benzine in erster Linie nach ihren Siedegrenzen, Leuchtöle und Schmieröle nach den Flammpunkten und Zähigkeiten, Paraffine nach den Schmelzpunkten usw. charakterisieren. Als der am leichtesten zu bestimmenden und für Produkte bekannter Provenienz (aber auch nur für solche!) charakteristischen Eigenschaft kommt auch dem spezifischen Gewichte bei der Klassifikation der Erdölprodukte eine wichtige Rolle zu.

Näher auf alle diese Fragen einzugehen, erachte ich hier nicht für angebracht, um so mehr als die Ausarbeitung einer einheitlichen Klassifikation und Nomenklatur neuerdings von der Internationalen Petroleum-Kommission in Angriff genommen worden ist, deren Beschlüsse wohl für alle betreffenden Kreise maßgebend sein werden. Der Besprechung der einzelnen wichtigsten Erdölprodukte werde ich aber folgende Einteilung zugrunde legen:

Benzine,	Paraffin,
Leuchtöle,	Vaselin.
Schmieröle,	

1. Benzine.

Mit dem Sammelnamen Benzine bezeichnet man gewöhnlich diejenigen Erdölprodukte, die bei der Destillation bis etwa 150 bis 180° C sieden. Bei der Einteilung dieser Gruppe in einzelne Glieder pflegt man sich vor allem — als der bei weitem wichtigsten Eigenschaft — der Siedetemperatur oder, besser gesagt, der Siedetemperaturgrenzen zu bedienen[1]). Die Anforderungen bezüglich dieses Punktes sind je nach der Verwendungsart des Benzins sehr verschieden.

Die niedrigst siedenden Benzine — sog. Cymogen und Rhigolen —, die zur Kälteerzeugung (z. B. zu Anästhesierungszwecken in der Chirurgie, zur Fabrikation von künstlichem Eis usw.) benutzt werden, fangen schon bei 0°, bzw. bei Zimmertemperatur zu sieden an.

Möglichst niedrig siedende Benzine werden auch zur Erzeugung von sog. „Gasolingas" („Aerogengas" u. dgl.) benutzt, das aus einem Gemisch von Benzindämpfen mit Luft besteht und als Ersatz von Leuchtgas dient. Hier ist es wesentlich, daß das Benzin bei der Karburierung der Luft bei Zimmertemperatur vollständig verdampfe und seine Dämpfe sich aus dem Luftgemisch auch bei einiger Temperatur-

[1]) Neuerdings hat Freund (Petroleum 18, 1030), statt Siedetemperaturgrenzen, zur Beurteiung von Benzinen ihren Verdampfungsgrad vorgeschlagen und dazu einen, wie es scheint, ganz geeigneten Apparat konstruiert. Auch ist der Vorschlag Dietrichs (ebenda 12, 676) beachtenswert, zur Beurteilung von Benzinen, besonders zu motorischen Zwecken, die Verdunstungskurve bei gewöhnlicher Temperatur heranzuziehen; es wird also z. B. jede 10 der Gewichtsverlust des frei verdampfenden Benzins bestimmt; je steiler und weniger gekrümmt die Kurve, um so besser das Benzin.

erniedrigung nicht wieder ausscheiden. Nach Redwood[1]) können 100 Volumina Luft folgende Mengen eines leichten amerikanischen Benzins, sog. „Gasolins"[2]) (spez. Gewicht 0,65, Siedetemperatur etwa 30° hauptsächlich aus Pentan bestehend) in sich aufnehmen:

bei 0°	10°	20°	
10,7	17,5	27,0	Volumina.

Da zum guten Brennen in Glühstrumpflampen bereits ein Gehalt von etwa 3 Vol.-Proz. Kohlenwasserstoffdämpfe in der Luft ausreicht, so kann das mit dem genannten leichten Benzin hergestellte Gas einer ziemlich starken Abkühlung ausgesetzt werden, ohne daß sich Benzindämpfe aus ihm ausscheiden.

Folgende kleine Tabelle gibt den Dampfdruck und den Sättigungsgrad der Luft mit den Dämpfen einiger Kohlenwasserstoffe bei 0° an:

	Siedepunkt	Dampfdruck mm Hg	Dampfgehalt der Luft im Sättigungszustande (Volum %)
Hexan	69°	45,45	5,98
Hexamethylen	80°	27,55	3,62
Heptan	98,3°	11,45	1,50
Oktan	125,8°	2,94	0,4

Für chemische Wäschereien, Gummifabriken (wo man es zum Auflösen von Kautschuk benutzt) u. dgl. wird gewöhnlich ein nicht über 100° siedendes Benzin gewünscht (damit es sich möglichst leicht abtreiben lasse), wobei aber gleichzeitig — wegen der Feuergefahr — stets auch auf einen möglichst hohen Siedebeginn Wert gelegt wird.

Verhältnismäßig niedrig — häufig nicht über 100° — siedende Benzine werden für Luxus- und Rennautomobile, sowie besonders für Luftfahrzeuge gefordert, da die Motoren dieser Maschinen mit solchen Benzinen am regelmäßigsten arbeiten und, infolge sehr vollständiger Verbrennung, am wenigsten verschmutzt werden. Es scheint übrigens, daß hier nicht so sehr die obere Siedegrenze, als vielmehr der Siedebeginn in Betracht kommt, da in Abwesenheit von leicht flüchtigen Bestandteilen das Ingangsetzen der Motoren erschwert wird. Daß aber sonst ein Gehalt bis 25 bis 30% an zwischen 100 bis 130° siedenden Fraktionen der Verwendung des Benzins selbst in schnellgehenden Automobilen nicht hindernd ist, kann durch die Praxis als erwiesen betrachtet werden; auch hat z. B. Blount[3]) in allen Automobilbenzinen der bekannten englischen Firma Pratt nicht weniger als 30% solcher Fraktionen gefunden. Für langsamer gehende Lastautomobile ist es in der letzten Zeit, dank entsprechend konstruierten Karburatoren, möglich geworden, Benzine mit noch höheren Siedegrenzen (bis 150° und darüber) zu benutzen.

Noch nicht ganz klargelegt ist die Bedeutung der Zusammensetzung verschiedener Benzine für den Verbrennungsprozeß in den Kraftmotoren.

---

[1]) Petroleum and its Producte 2, 674, 1906.

[2]) Interessant ist es zu bemerken, daß man in Rußland mit dem Namen „Gasolin" nicht das leichte Benzin, sondern entweder das aus dem Erdöl bei der ersten Destillation gewonnene, unrektifizierte Benzin oder auch die schweren Benzinsorten bezeichnet.

[3]) Journ. of the soc. chem. ind. 1909, 418.

Vergleichende Versuche mit gewöhnlichem pennsylvanischen, also hauptsächlich aus Grenzkohlenwasserstoffen bestehenden Benzin und Benzol zeigten, daß ein Benzol-Luftgemisch im Motorzylinder, ohne Gefahr einer vorzeitigen Zündung, bis auf 10 bis 12 Atm., ein Benzin-Luftgemisch aber nur bis auf 5 Atm. Druck komprimiert werden kann[1]). Die Neigung der Grenzkohlenwasserstoffdämpfe zur vorzeitigen Detonation wird schon durch relativ kleine Mengen Benzol und, in noch höherem Grade, durch Naphthalin oder Kampfer heruntergesetzt, weshalb benzolreiche Benzine einen viel ruhigeren, stoßfreien Gang des Motors gewähren als die benzolfreien[2]). Auch manche andere Zusätze wirken als gute Verpuffungsbremser für Benzin, so u. a. Selen- und Tellurverbindungen (z. B. das Präparat „Seleno-Nioxin"); es ist wahrscheinlich, daß die Wirkung der letzteren darauf beruht, daß sie von den Metallwänden adsorbiert werden und die katalysierende Wirkung, welche diese sonst auf den Verbrennungsprozeß ausüben, lahmlegen[3]). Welchen Einfluß auf den Gang des Verbrennungsprozesses in Motoren Naphthene, bzw. höhermolekulare Grenzkohlenwasserstoffe haben, ist noch unbekannt. Es ist andererseits auch versucht worden, die Detonation und somit auch die Leistungskraft von Benzin in Motoren durch Zusatz verschiedener Explosivstoffe zu steigern; man kann solche Bestrebungen kaum als aussichtsreich betrachten.

Für Extraktion von Pflanzenölen aus Ölsaaten oder Preßkuchen eignet sich am besten ein Benzin, das in möglichst engen Grenzen um 100° herum siedet. Mit solchem Benzin läßt sich nämlich erreichen, daß der entölte Rückstand, aus dem nun das Benzin abgetrieben werden muß, was am besten mittels Durchblasens von Wasserdampf geschieht, bereits beim Beginne dieses Ausdämpfens etwa 100° warm sei. Ist dieses nicht der Fall, so wird die in dem entölten Rückstande enthaltene Stärke durch das sich kondensierende Wasser leicht verkleistert[3]). Aber auch eine zu hohe obere Siedegrenze des Benzins ist unerwünscht, da sonst das Abtreiben der letzten Portionen Benzin zu viel Zeit beansprucht.

Die höchsten Siedegrenzen weisen diejenigen Benzine auf, die zur Lackfabrikation als „Terpentinsurrogate", allein oder mit Terpentinöl gemischt, gebraucht werden. Von solchen Lackbenzinen wird meist ein Siedebeginn nicht unterhalb 125 bis 130° gefordert, da sie sonst zu feuergefährlich sind und außerdem eine zu schnelle Verdampfung ein Schrumpfen der Lackschicht zur Folge haben kann. Ein Lackbenzin soll aber andererseits auch nicht zu hoch sieden, z. B. keine oberhalb 180° siedende Bestandteile enthalten, da es sonst das Eintrocknen der Lacke zu stark verlangsamen würde. Neben den Siedegrenzen kommt bei den Lackbenzinen auch ihr Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen in Betracht, da diese ein viel größeres Lösungsvermögen für

[1]) Hoenigsberger: Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 671.
[2]) Vgl. z. B. Midgley and Boyd: Journ. of the ind. eng. chem. 1922, 589; Watson: Journ. of the soc. chem. ind. 1915, 266.
[3]) Eckart: Brennstoffchemie 1923, 134.
[4]) Vgl. Ubbelohde: Handbuch d. Öl-Industrie. S. 606.

Harze u. dgl. besitzen als Naphthene und Grenzkohlenwasserstoffe. Aus diesem Grunde eignen sich die rumänischen und besonders die Benzine der Sundainseln zur Fabrikation von Lacken im allgemeinen besser als die amerikanischen und russischen. Der Gehalt verschiedener Benzinsorten an aromatischen Kohlenwasserstoffen hat Marcusson[1]) durch Nitrierung mit rauchender Salpetersäure bei 10° bestimmt und folgendes gefunden (die Zahlen geben die Verluste bei solcher Behandlung in Prozenten an):

Pennsylvanisches Benzin 100 bis 150°	10
Russisches Balachany-Benzin 100 bis 180°	10
Galizisches (Schodnika-)Benzin 100 bis 180°	15
Galizisches Lackbenzin des Handels 100 bis 180°	20
„ „ „ „ 100 „ 180°	18
Borneo-Benzin 150 bis 180°	40
Schweres Sumatra-Benzin 150 bis 180°	35
Leichtes Sumatra-Benzin 120 bis 170°	24

2. Leuchtöle.

Wenn man vom Leuchtöl kurzweg spricht, pflegt man ein Öl zu verstehen, das sich zum Brennen in gewöhnlichen Zimmerlampen mit Docht eignet. Diese Leuchtöle können durch folgende Eigenschaften charakterisiert werden:

Siedegrenzen wesentlich von 150 bis 300°;
spezifische Zähigkeit bei 20° 1,5 bis 2,0;
spezifisches Gewicht je nach der Provenienz 0,790 bis 0,830.

Neben diesen, hauptsächlich für den Hausgebrauch bestimmten Leuchtölen (Kerosin) werden auch bedeutend schwerere und höher siedende Leuchtöle (Solaröle, Pyronaphtha usw.) hergestellt, die nur in speziellen Lampen benutzt werden können und auch in diesen nicht ganz tadellos brennen, dafür aber, dank ihren viel höheren Flammpunkten, dort, wo es auf besondere Feuersicherheit ankommt, mit Vorteil Verwendung finden: sie werden allerdings durch elektrische Beleuchtung immer mehr verdrängt.

Für das gute Brennen von Leuchtölen — und unter solchem ist zu verstehen: genügende Lichtstärke und ihre Konstanz bei längerem Brennen, kleiner Verbrauch von Kerosin, möglichst weiße Farbe der Flamme, Brennen ohne Geruch, Flackern, Rauch und Ruß — sind folgende Eigenschaften maßgebend: 1. Zähigkeit und Kapillaritätskonstante; 2. Zusammensetzung; 3. Raffinationsgrad.

1. Zähigkeit und Kapillaritätskonstante. Ein gutes und regelmäßiges Brennen von Leuchtölen in Dochtlampen ist natürlich nur bei genügend reichlichem und regelmäßigem Zuflusse des Öles zu dem Verbrennungsherd, d. h. bei richtiger Aufstieggeschwindigkeit des Öles im Dochte möglich. Daß diese Aufstieggeschwindigkeit in erster Linie durch die Zähigkeit bedingt wird, haben Engler und Levin[2]) bereits im Jahre 1886 richtig erkannt. Aber erst 10 Jahre später hat Ste-

[1]) Chemiker-Zeit. 1909, 979. [2]) Dinglers Polyt. Journ. 261, 29.

panow[1]), in seiner ausgezeichneten Untersuchung über die Lampentheorie, die Frage mathematisch behandelt und die folgende Gleichung aufgestellt:

$$Q = A \cdot \frac{\alpha^2}{z},$$

wo Q die im Dochte auf eine gewisse Höhe in der Zeiteinheit gehobene Ölmenge, α die Kapillaritätskonstante des Öles, z seine Zähigkeit und A einen ziemlich komplizierten Faktor bezeichnet; dieser Faktor schließt zwar auch das spezifische Gewicht des Öles in sich ein, dieses spielt aber darin eine so kleine Rolle, daß für jeden gegebenen Docht und gegebene Hubhöhe des Öles die Größe A ohne großen Fehler als konstant betrachtet werden kann. Man sieht vor allem, daß das spezifische Gewicht eines Leuchtöles, entgegen der immer noch ziemlich verbreiteten Ansicht, für seine Aufstieggeschwindigkeit im Dochte so gut wie ganz belanglos ist. Nur wenn man es mit mehreren Leuchtölen derselben Provenienz zu tun hat, kann man sagen, daß, je schwerer das Öl, um so langsamer es im Dochte hinaufsteigen wird; dies aber nur aus dem Grunde, weil eben bei verschiedenen Fraktionen eines und desselben Erdöls spezifische Gewichte und Zähigkeiten parallel verlaufen. Beim Vergleichen von Ölen verschiedener Provenienz trifft dieses dagegen im allgemeinen nicht zu (vgl. die Tabelle).

Mit der Temperaturerhöhung nimmt die Zähigkeit der Leuchtöle natürlich stark ab; so z. B. hat Petroff für das russische (Nobelsche) Kerosin $d^{22^0} = 0{,}8215$ folgende Zahlen gefunden:

Temperatur	Zähigkeit
16,52	0,01954
17,3	0,01910
21,85	0,01745
28,3	0,01556
35,15	0,01380
43,8	0,01203

Dieser Umstand ist insofern von großer Bedeutung, als das Öl im Dochte während des Brennens, durch Vermittlung der metallischen Brennerhülse, sich ziemlich stark anwärmen läßt, wodurch seine Zähigkeit immer mehr abnimmt. In dem Maße also, als durch das Sinken des Ölniveaus im Lampenbehälter das Öl beim Hinaufsteigen im Dochte einen größeren Reibungswiderstand zu überwinden hat, wirkt die Abnahme der Zähigkeit des Öles in entgegengesetzter Richtung, wodurch ein zu starkes Sinken der Flamme vermieden wird. Die Anwärmung des Brenners wirkt somit auf den Ölzufluß regulierend, und für Leuchtöle von größerer Zähigkeit (und dem entsprechend von höherem Flammpunkt) pflegt man die Brennerhülse nach unten so zu verlängern, daß ihr Ende in das Leuchtöl eintauche und es besser vorwärme.

Der zweite Faktor der Stepanowschen Grundgleichung — die Kapillaritätskonstante a — ändert sich sowohl bei Leuchtölen verschiedener Provenienz, wie auch mit Temperaturerhöhung bei einem und

[1]) Grundlage der Lampentheorie, deutsch von S. Aisinman.

demselben Öle viel weniger stark als die Zähigkeit, wie aus folgenden Zahlen[1]) zu ersehen ist:

		Temp.	$\alpha \frac{\text{dynen}}{\text{cm}}$
Russisches Leuchtöl	0,822	18°	30,5 bis 32,3
Amerikanisches Öl		18°	29,4 „ 30,4
Petroleum (Provenienz nicht angegeben	0,8467	0°	28,9
„ „ „ „	0,8467	25°	26,4
„ „ „ „	0,8467	50°	24,2

Obwohl also die Kapillarität die treibende Kraft ist, die das Hinaufsteigen von Leuchtöl im Dochte bewirkt, ist die Kapillaritätskonstante für die Charakterisierung von Leuchtölen viel weniger wichtig als die Zähigkeit.

2. Zusammensetzung. Bei der Beurteilung des Einflusses der Zusammensetzung der Leuchtöle auf ihre Brennfähigkeit ist zweierlei zu berücksichtigen: erstens der Grad der Homogenität des Öles, d. h. seine Zusammensetzung aus Fraktionen von verschiedenen Siedetemperaturgrenzen; zweitens die Zugehörigkeit der Kohlenwasserstoffe des Öles zu bestimmten homologen Reihen.

Der große Einfluß der Siedetemperatur des Öles auf seine Leuchtkraft und den Ölverbrauch erhellt sehr gut aus folgenden Versuchen von Zaloziecki[2]). Ein galizisches Kerosin vom spez. Gewicht 0,8128, das eine Lichtstärke von 7,6 Normalkerzen, unter Verbrauch von 40,58 mg pro 1 Kerzen-Minute ergab, wurde fraktioniert und das Brennvermögen der einzelnen Fraktionen untersucht:

			Spez. Gewicht	Lichtstärke	Verbrauch pro 1 Kerzen-Minute mg
Fraktionen 1.		bis 150°	0,7523	14,8	39,5
„	2.	150 „ 170°	0,7803	12,6	38,2
„	3.	170 „ 190°	0,7911	11,4	40,0
„	4.	190 „ 210°	0,8040	8,4	43,0
„	5.	210 „ 230°	0,8170	4,3	72,0
„	6.	230 „ 250°	0,9290	2,3	107,9
„	7.	250 „ 270°	0,8353	1,1	178,7
„	8.	270 „ 300°	0,8423	0	

Daß es auch die hochsiedenden Fraktionen sind, die das Sinken der Leuchtkraft während des Brennens verursachen, zeigen z. B. die Zahlen Alftans[3]), der die bis 150°, von 150 bis 270° und über 270° siedenden Fraktionen des russischen Kerosins in verschiedener Proportion zusammenmischte und dabei nun folgendes fand:

(Siehe Tabelle nächste Seite.)

Die Ursachen des schädlichen Einflusses der hochsiedenden Fraktionen sind in zwei Umständen zu suchen. Erstens in der zu großen Zähigkeit des an solchen Fraktionen reichen Öles, wodurch das Hinaufsteigen dieses im Dochte und der Zufluß zum Verbrennungsherd verlangsamt wird. Zweitens in der starken Dochtverkohlung und Verstopfung der Poren des Dochtes durch Kohle. Der Vorgang der Docht-

[1]) Tabellen von Landolt-Börnstein-Meyerhoffer 1912, 125.
[2]) Dinglers Polyt. Journ. 260, 127. [3]) Trudi Bakuer Techn. Ges. 1, 117, 1886.

Das Gemisch enthielt Fraktionen, siedend			Lichtstärke bei Beginn des Brennens[1])	Sinken der Lichtstärke in % nach etwa 8 Stunden Brennen
unter 150°	von 150° bis 270° %	über 270°		
—	100	—	9,6	7,3
5,34	84,66	10	9,5	9,5
8,01	76,99	15	9,6	9,5
10,68	69,32	20	10,1	22,8
13,35	61,65	25	9,8	25,5
21,36	38,64	40	10,4	48,0

verkohlung ist noch nicht genügend aufgeklärt, da man nicht mit Sicherheit weiß, ob die sich beim Brennen von Leuchtöl bildende Kohlenkruste nur (wie es z. B. Stepanow annimmt) aus der Zellulose des Dochtes oder auch aus den Oxydations- und Polymerisierungsprodukten des Leuchtöles stammt. Wie es aber auch sei, es ist schon von vornherein klar, daß ein großer Gehalt an hochsiedenden Fraktionen in jedem Falle die Verkohlung des Dochtes begünstigen muß. Denn die hoch siedenden Kohlenwasserstoffe neigen stärker zu Asphaltisierung als die niedrig siedenden, und der Docht wird beim Verdampfen der hoch siedenden Fraktionen einer entsprechend höheren Temperatur ausgesetzt; auch muß der verlangsamte Zufluß von Öl die Verkohlung des Dochtes selbst verstärken. Wie stark die Verkohlung des Dochtes mit der oberen Siedegrenze des Kerosins zunimmt, zeigen folgende Zahlen von Engler und Levin: während nach 61stündigem Brennen der zwischen 150 bis 200° siedenden Fraktion eines amerikanischen Kerosins sich nur unwägbare Mengen Kohle bildeten, haben sich beim Brennen der 200 bis 250°-Fraktion bereits nach 5 Stunden 0,059 g und beim Brennen der 250 bis 300°-Fraktion nach 6 Stunden 0,102 g Kohle gebildet.

Aus dem Gesagten folgt nun, daß es für die Brenngüte des Leuchtöles wesentlich ist, daß es möglichst wenig der hoch siedenden Bestandteile enthalte. Nach unten aber wird die Siedetemperaturgrenze durch die Rücksichten der Feuersicherheit beschränkt, die in allen Kulturstaaten zur gesetzlichen Festlegung des minimalen Flammpunktes für Leuchtöle geführt haben; so z. B. dürfen nicht in Deutschland Leuchtöle mit einem Flammpunkt unter 21° (nach Abel-P.), in Rußland solche mit Flammpunkt unter 28° usw. auf den Markt gebracht werden. Ohne in Einzelheiten einzugehen, will ich noch darauf hinweisen, daß nach den Untersuchungen von Engler[2]) die Temperatur, bei der sich in gewöhnlichen Lampenbehältern explosive Dampfgemische bilden, etwa 8° über dem mit dem Abelschen Prüfer bestimmten Flammpunkt des Öles liegt.

Ein größerer Gehalt an niedrig siedenden Fraktionen kann auch die Folge haben, daß das Leuchtöl beim Brennen, infolge der Verdampfung dieser Fraktionen, seine Zusammensetzung ändert, wobei

[1]) Die ursprüngliche Lichtstärke war in dieser Versuchsreihe, durch entsprechendes Herausragenlassen des Dochtes aus dem Brenner, auf ziemlich gleiche Größe eingestellt worden. [2]) Chem. Ind. 1882, 106.

Untersuchungsergebnisse

I. Nach Engler und Ubbelohde

Bezeichnung und Herkunft des Leuchtöles	Spez. Gewicht bei 15°	Flammpunkt im Abelschen Prober	Destillationsprobe nach Engler: Siedebeginn	Destillatmengen in Vol.-Prozenten zwischen den Siedegraden: bis 150	150 bis 175	175 bis 200	200 bis 225	225 bis 250	250 bis 275	275 bis 300	300 bis 325	über 325
1. Amerikanisches Petroleum Water White	7903	39	153		11	21,1	19,5	16,8	13,1	9,4	Rest 9,0	
2. Amerikanisches Petroleum Standard White . . .	8001	27	126	10,9	13,4	12,0	8,9	8,8	10,6	12,3	11,0	Rest 12,0
3. Russisches Petroleum „Meteor“	8003	34,5	145	1,2	16,0	24,0	17,0	15,0	11,5	7,0	Rest 8,0	
4. Russisches Petroleum „Nobel“	8240	33,5	144	2,0	14,0	18,0	16,6	17,9	14,3	8,0	Rest 8,0	
5. Galizisches Petroleum . .	8091	31,0	133,5	3,0	12,7	14,0	14,9	17,0	15,8	10,2	Rest 12,0	
6. Deutsches Petroleum . .	8098	32,0	134,0	2,6	12,6	13,6	14,9	17,6	16,0	11,0	Rest 11,5	

II. Nach Weger

	Spez. Gewicht bei 15°	Flammpunkt nach Abelschen Prober	90 % destillieren zwischen	Farbe	Erstarrung
Urania-Salonöl, amerikanisch	7905	41,2	155 bis 298	fast farblos	bei —24° Beginn der Paraffinausscheidung, bei —30° sehr zähe
Standard White, „	8015	24,7	125 bis 332	gelblich	bei —13° Beginn der Paraffinausscheidung, bei —30° starr
Aurora, rumänisch . . .	8100	29,0	138 bis 239	fast farblos	bei —30° klar u. flüssig
Edelweiß, „ . . .	8063	22,7	130 bis 268	gelblich	do.
Danubia, „ . . .	8192	28,2	135 bis 284	„	do.
Meteor, russisch	8090	30,0	141 bis 247	fast farblos	do.
Nobel, „	8190	32,7	143 bis 289	gelblich	do.
Exportöl Lipinki, galizisch.	8165	28,8	133 bis 323	„	bei —14° schwache Ausscheidung bei —26° dickflüssig,
„ Gorlice, „ .	8155	29,3	136 bis 309	„	bei —30° schwache Ausscheidung
Salonöl Gorlice, „ .	8200	24,0	134 bis 316	„	do.
„ Lipinki, „ .	8255	32,8	136 bis 336	„	bei —30° Kristallbrei
Grabow, deutsch	8050	29,5	135 bis 270	fast farblos	bei —30° klar u. flüssig

[1]) In die Petroleumbassins von 10 cm Durchmesser wurden 400 g eingefüllt. Der
[2]) *K* = Kosmosbrenner 14‴ von Wild und Wessel und Kosmoszylinder.
R = Reformbrenner 14‴ der Deutsch-russischen Naphtha-Importgesellschaft

mehrerer Leuchtöle.

(Posts Analyse 1907, S. 307).

Spezifische Zähigkeit bzw. auf Wasser von 20° = 1	Brennversuch[1]) Verwendete Brenner und Zylinder[2])	Lichtstärke in Hefnerkerzen nach Brenndauer in Stunden 1	2	3	4	5	6	7	8	Mittlere Lichtstärke in 8 Brennstunden	Abnahme der Lichtstärke in 8 Brennstunden	Verbrauch an Petroleum für eine Hefnerkerze und eine Stunde g	Verkohlte Dochtschicht nach 8 Brennstunden mg
1,69	*K*	15,6	15,0	14,7	14,2	13,0	12,6	12,0	11,4	13,6	26,9	3,6	18
	R	14,6	12,6	11,6	9,3	7,5	6,2	5,8	5,5	9,1		4,2	28
1,89	*K*	13,6	12,8	12,3	11,8	11,6	10,5	9,8	9,0	11,4	33,8	3,65	60
	R	17,0	14,0	12,6	10,3	8,1	6,5	6,0	5,4	10,0		3,8	80
1,46	*K*	12,9	12,7	12,2	11,8	11,0	10,8	10,0	9,7	11,4	24,7	3,55	24
	R	17,1	16,6	16,3	15,0	13,3	11,9	11,3	11,0	14,1		3,1	33
1,69	*K*	11,3	10,8	10,6	10,5	10,5	10,0	9,0	8,1	10,1	28,3	3,85	11
	R	17,0	16,4	16,3	15,0	14,0	12,5	11,9	11,0	13,0		3,05	33
1,80	*K*	11,6	11,1	10,6	10,1	9,8	9,0	8,5	8,0	9,8	31,0	3,7	35
	R	18,0	15,5	14,6	12,7	11,0	9,5	8,6	7,8	12,2		3,07	33
1,82	*K*	10,9	10,9	10,7	10,4	10,0	9,5	9,0	8,2	9,95	24,8	3,9	27
	R	17,6	17,2	17,0	16,1	13,6	11,5	11,0	9,1	14,1		3,0	29

(Chem. Ind. 1905, Nr. 2).

Raffinationsgrad, geprüft mit SO_4H_2 bei 66° Bé	bei 50° Bé	Bromzahl	Brechungs-Koeffizient bei 20°	Karbüren-gehalt	Spez. Gewicht nach der Ausscheidung der Kabüre	Abfall der Lichtstärke nach 5 Stunden %	Ölverbrauch pro 1 Normalkerze in 1 Stunde g	Durchschnittliche Helligkeit in den ersten 2 Stunden
hellbraun	fast farblos	6,1	1,4402	10,7	7790	16,5	3,9	13,3
dunkelbraun	hellgelb	13,5	1,4464	14,6	7880	23,4	4,1	12,8
hellbraun	fast farblos	5,1	1,4506	24,4	7830	0	3,9	11,9
„	rosa	5,5	1,4482	21,4	7810	22,4	3,9	13,4
braun	„	4,9	1,4567	22,1	7915	20,2	4,0	12,4
dunkelorange	fast farblos	1,6	1,4457	10,4	8000	7,3	3,6	13,7
hellbraun	„ „	2,0	1,4510	12,2	8065	10,9	3,7	12,9
braun	gelb	5,7	1,4542	23,3	7895	6,7	3,6	13,2
hellbraun	fast farblos	2,5	1,4536	22,3	7900	1,6	3,6	12,6
„	„ „	2,5	1,4548	21,9	7940	0,8	3,7	12,5
dunkelbraun	dunkelgelb	6,1	1,4597	24,4	7960	22,0	4,0	12,7
dunkelorange	gelb	2,6	1,4472	16,2	7865	6,8	3,7	13,3

Abstand zwischen der Oberfläche des Petroleums und dem Brennerrande betrug zu [Beginn des Versuches 11,5 cm.

Berlin und Reformzylinder.

seine Zähigkeit zu-, die Leuchtkraft abnimmt. Eine früher vielfach vermutete Veränderung des Leuchtöles beim Brennen infolge des schnelleren Aufstiegs der leichten Fraktionen im Dochte findet dagegen nicht statt.

Auch die Zugehörigkeit der Kohlenwasserstoffe zu bestimmten Reihen übt einen großen Einfluß auf das gute Brennen von Leuchtölen aus. Es sind nämlich die aromatischen und andere kohlenstoffreiche, in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure sich auflösenden Kohlenwasserstoffe (sog. „Karbüre"), die dem Brennen von Leuchtölen in gewöhnlichen Lampen sehr nachträglich sind. Ein größerer Gehalt an solchen Karbüren hat vor allem eine bedeutende Abnahme der Lichtstärke, sowie eine ebenso große Zunahme des Ölverbrauchs pro 1 Lichteinheit zur Folge. So z. B. haben Edeleanu, Many, Pfeiffer und Gané gefunden, daß die rumänischen Leuchtöle, je nach dem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen sich in zwei Gruppen einteilen lassen. Die Leuchtöle von Glodeni, Policiori und andere, die nur wenig aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, ergaben mit dem 14‴ Kosmosbrenner 9,7 bis 12,97 Normalkerzen, wobei pro 1 Kerzen-Stunde 3,31 bis 4,00 g verbraucht werden. Die an aromatischen Kohlenwasserstoffen reichen Leuchtöle von Bustenari, Moreni usw. entwickelten dagegen mit demselben Brenner nur 5,74 bis 8,1 Normalkerzen, unter Verbrauch von 4,23 bis 5,15 g pro 1 Kerzen-Stunde. Wurde aber das Leuchtöl von Bustenari nach dem Verfahren Edeleanus mit flüssiger Schwefligsäure unter Ausscheidung der aromatischen Kohlenwasserstoffe gereinigt, so stieg die Lichtstärke von 5,94 auf 14,85 Kerzen.

Die Gegenwart von Karbüren in Leuchtölen äußert sich auch darin, daß die Flamme leicht flackert, rußt und eine rötliche Farbe annimmt. Wie die Untersuchungen Wegers[1]) zeigen, ist es besonders die Farbe der Flamme, die durch die Karbüre leicht beeinflußbar ist. Denn in seinen Versuchen war das Brennen — soweit die Konstanz der Lichtstärke und der Ölverbrauch in Betracht kamen — auch bei ziemlich karbürenreichen Ölen ganz gut (vgl. die Tabelle); die rötliche Färbung der Flamme erwies sich dagegen nicht der photometrischen Lichtstärke, sondern im allgemeinen dem Karbürengehalt parallel; wurde das rotbrennende rumänische Öl von Karbüren befreit, so brannte es mit einer rein weißen Farbe. Aus den Versuchen Aisinmans[2]) ist übrigens zu schließen, daß auch karbürreiche Leuchtöle in geeigneten Lampen — bei stärkerer Luftzufuhr, Luftvorwärmung und guter Mischung der Öldämpfe mit Luft — ganz gut brennen können.

3. Raffinationsgrad. Es wird ganz allgemein, und wohl mit Recht, angenommen, daß ein Leuchtöl um so besser brennt, je gründlicher es raffiniert worden war. Allerdings brennen frische Rohdestillate nicht schlechter als raffinierte, und Charitschkoff[3]) behauptet sogar, an verschiedenen Rohdestillaten ein besseres Brennen als nach ihrer Reinigung beobachtet zu haben (was ich übrigens nicht bestätigen

[1]) Chem. Ind. 1905, Nr. 2. [2]) III. Intern. Petr.-Kongreß in Bukarest.
[3]) Trudi Bakuer Techn. Ges. 1895, Nr. 1.

konnte). Aber abgesehen davon, daß ungereinigte Kerosindestillate ein ungefälliges Aussehen und einen sehr unangenehmen Geruch haben, werden sie beim Lagern in viel stärkerem Grade als die gereinigten Öle unter Oxydation und Asphaltisierung verändert; die kleinsten Mengen Asphalt u. dgl. Stoffen genügen aber, indem sie die Poren des Dochtes verstopfen, um die Brennfähigkeit eines Leuchtöls ganz bedeutend herunterzusetzen; so z. B. fand ich beim Zusatz von nur 0,1 % Ölgoudron zu einem sehr guten Kerosin, daß die Lichtstärkeabnahme nach 3stündigem Brennen 41 %, nach 4 Stunden 60 % erreicht hat; und selbst ein Zusatz von nur 0,02 % Goudron reichte aus, um eine Abnahme der Lichtstärke nach 3stündigem Brennen gleich 21 % zu bewirken. Es muß aber bemerkt werden, daß im Dunkeln auch ungereinigtes Kerosindestillat längere Zeit ohne bedeutende Verschlechterung der Brennfähigkeit aufbewahrt werden kann; so wurde im Laboratorium der Gebr. Nobel in Baku gelegentlich ein Kerosindestillat photometrisch untersucht, welches im Reservoir über 2 Jahre lang aufbewahrt worden war; die Abnahme seiner Lichtstärke erwies sich allerdings bedeutend größer als es der Norm entspricht (nämlich etwa 24% nach 9 Stunden); es brannte aber ohne Ruß und Geruch.

Nicht weniger nachteilig für die Brennfähigkeit als schlechte Säurereinigung ist auch ungenügendes Auswaschen nach der Neutralisation, da die im Leuchtöle zurückbleibenden Seifen sich im Dochte anhäufen, zersetzen und eine Kruste bilden. Besonders schädlich ist, nach den Versuchen von Alftan[1]), die Gegenwart von Magnesium- und Kalziumseifen, die schon beim Gehalt von nur 0,02 g auf 1000 g Öl das Sinken der Leuchtkraft von 30 bis 40 % bewirken; viel weniger stark ist der Einfluß von Eisenseifen, was Alftan dadurch erklärt, daß das Eisenoxyd sich als nicht schmelzendes Pulver ausscheidet, während in Anwesenheit von Kalk oder Magnesia die Asche zu einer homogenen, den Docht besonders leicht verstopfenden Masse zusammensintert.

Daß schließlich ein größerer Schwefelgehalt der Leuchtöle sehr unerwünscht ist, indem er beim Brennen die Entwicklung von Schwefligsäure zur Folge hat, ist ohne weiteres klar. Nach Kißling und Engler[2]) beträgt der Schwefelgehalt in russischen Leuchtölen 0,027 bis 0,030, galizischen 0,039 bis 0,062, pennsylvanischen 0,027 bis 0,029, Ohioölen 0,04 bis 0,5 %. Zu vermerken ist noch die Beobachtung Kobayashis[3]), wonach sich beim Brennen eines schwefelhaltigen japanischen Leuchtöls am Lampenzylinder ein weißer, am Glase festhaftender, wie es scheint aus Naphthalinsulfosäure bestehender Anflug bildete.

3. Schmieröle.

In der Arbeitsökonomik allerlei Maschinen, Übertragungsmechanismen usw. spielt die Arbeit, welche durch die Reibung der beweglichen Teile verzehrt wird, stets eine merkliche, in vielen Fällen sogar eine ganz bedeutende Rolle. In den besten Dampfmaschinen wird bei

[1]) Sapiski Russ. Techn. Ges. 1887, 107. [2]) Chem. Review 1906, 158.
[3]) Petr. Review 1909, 143.

voller Belastung 6 bis 8 % der gesamten Arbeit auf die Überwindung der Reibung verbraucht; in verschiedenen Textilmaschinen steigt dieser Anteil auf 20 bis 30 % usw. Es ist daher leicht begreiflich, daß die Frage der guten Schmierung in der Technik eine immer wachsende Bedeutung erlangt.

Für das richtige Verständnis der Anforderungen, die an Schmieröle gestellt werden müssen, ist es nötig, die Grundlagen der Theorie der Maschinenschmierung[1]), wenn auch in ganz allgemeinen Zügen, kennen zu lernen.

Die Aufgabe jedes Schmiermittels ist, zwischen zwei sich aneinanderreibenden festen Flächen eine zusammenhängende Schicht zu bilden, die zweierlei bewirken soll: erstens den Ersatz der sogenannten trockenen Reibung durch die im allgemeinen unvergleichlich kleinere innere Reibung des Schmiermittels; zweitens eine geringere Abnutzung und bessere Erhaltung der Reibflächen.

Die trockne Reibung — also die Reibung zwischen zwei festen Körpern in Abwesenheit von Schmiermitteln — unterliegt dem sogenannten Coulombschen Gesetz:

$$R = \varrho P, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wo R die Größe der Reibungskraft (also derjenigen Kraft, die zur Erhaltung einer gleichförmigen Bewegung des auf einem anderen festen Körper gleitenden Körpers nötig ist), P den auf dem gleitenden Körper lastenden Totaldruck und ϱ eine für das betreffende Körperpaar konstante Größe (sogenannte Reibungskonstante) bedeuten.

Wird zwischen die beiden Reibflächen so viel Schmieröl hineingebracht, daß es eine zusammenhängende Schicht bildet und die Reibflächen sich in keinem Punkte direkt berühren können, so läßt sich die Größe der Reibungskraft R durch die von Petroff aufgestellte Gleichung ausdrücken:

$$R = \frac{\eta S V}{\delta + \frac{\eta}{\lambda_1} + \frac{\eta}{\lambda_2}}; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

η bedeutet hier die innere Reibung (Zähigkeit) des Schmieröls, δ die Dicke der Schmierschicht, λ_1 und λ_2 die äußeren Reibungen des Öles an den beiden Reibflächen, S die Größe der Berührungsfläche, V die Bewegungsgeschwindigkeit.

Wenn schließlich die Ölschicht zwischen den Reibflächen so dünn ist, daß sie die direkte Berührung der Flächen stellenweise verhindert, stellenweise aber auch nicht, so ist die Reibung kleiner, als es der Formel (1), und größer, als es der Formel (2) entspricht.

Man sieht somit, daß sich die Reibung ceteris paribus um so stärker herabsetzen läßt, je dicker die Ölschicht zwischen den Reibflächen. Durch welche Momente wird nun diese Dicke bestimmt?

Die Ausbildung der öligen Zwischenschicht ist vor allem, worauf

[1]) Vgl. besonders Petroff: Neue Theorie der Reibung 1888; und Ubbelohde: Zur Theorie der Reibung geschmierter Maschinenteile, Petroleum 7, Nr. 14, 16 und 17.

zum erstenmal Ubbelohde ausdrücklich hingewiesen hat, an das Benetzen der Reibflächen durch das Schmieröl gebunden. Denn bekanntlich dringt eine Flüssigkeit in einen Kapillarraum nur dann hinein, wenn sie die Wandungen des Raumes benetzt. Ist dies nicht der Fall, so vermag nicht nur die Flüssigkeit in den Kapillarraum (z. B. Quecksilber in eine Glaskapillare) von selbst nicht einzudringen, sondern es stellt sich diesem Eindringen ein um so größerer Widerstand entgegen, je enger der Kapillarraum ist. Die Kraft, mit der eine vollständig benetzende Flüssigkeit in den Kapillarraum hineinzudringen sucht, steht bekanntlich mit ihrer Oberflächenspannung in engstem Zusammenhange und läßt sich entweder mittels dieser Konstante oder auch mittels sogenannter Kapillaritätskonstante ausdrücken.

Betrachten wir nun ein Maschinenlager und einen darauf ruhenden Zapfen. Da der Zapfenradius immer um ein ganz weniges kleiner ist als der Radius der entsprechenden Lagerschale, so bleiben zu beiden Seiten des Zapfens sehr schmale und nach der Mittellinie sich verjüngende kapillare Spalten. Bringen wir an der Mündung einer solchen Spalte einen Tropfen Schmieröl an, das — wie alle Öle — trockne Metalle leicht benetzt, so zerfließt es zum Teil auf den benachbarten Stellen des Lagers und des Zapfens, zum Teil aber wird es in die kapillare Spalte hineingezogen. Je größer die Kapillaritätskonstante des Öles und je enger die Spalte, um so weiter sucht das Öl in diese hineinzudringen, und ist die Länge der Spalte kleiner als die ihrem Durchmesser entsprechende Aufstieghöhe des Öles, so sucht das Öl sich den Weg noch weiter zu schaffen, indem es den Zapfen etwas zu heben, bzw. nach der entgegengesetzten Seite zu verschieben sich bestrebt. Es ist klar, daß dies um so eher möglich ist, je kleiner der auf dem Zapfen lastende Druck und je größer die Oberflächenspannung oder die Kapillaritätskonstante des Öles.

Lassen wir nun den Zapfen laufen, so kommt ein neues Moment hinzu, das dem Eindringen des Öles in die Spalte mitverhilft. Es ist das Mitreißen des Öles durch die von ihm benetzte Zapfenoberfläche. Je schneller die Drehung des Zapfens, um so größer natürlich ist diese mitreißende Kraft; bei gleicher Drehungsgeschwindigkeit muß aber die Menge des mitgerissenen Öles auch mit der Zähigkeit des Öles zunehmen. Denn das Mitreißen kommt eben nur dadurch zustande, daß der Zapfen zunächst die unmittelbar an seine Oberfläche haftende Ölschicht mitnimmt, dann aber, infolge der Reibung einer Ölschicht an der anderen, immer weitere Schichten in Mitleidenschaft gezogen werden: in einer Flüssigkeit von unendlich kleiner Zähigkeit würde ein sich bewegender Körper überhaupt keine Flüssigkeit mit sich reißen können.

Wir sehen somit, daß (neben den Dimensionen der Lagerschale und des Zapfens) folgende Faktoren die Dicke der Ölschicht δ bestimmen: der auf dem Zapfen lastende Druck, die Geschwindigkeit der Zapfenbewegung, die Kapillaritätskonstante des Schmieröles und seine Zähigkeit. Mit der Zunahme des Druckes nimmt δ ab, mit der Zunahme der drei letzteren Faktoren zu.

Nun aber üben die Geschwindigkeit und die Zähigkeit nicht nur einen mittelbaren Einfluß auf die Größe der Reibung aus, indem sie die Dicke der Schmierölschicht mitbestimmen, sondern sind auch in der Formel (2) für die Reibungsgröße direkt enthalten. Und zwar äußert sich dieser unmittelbare Einfluß gerade in entgegengesetzter Richtung als der soeben besprochene; denn bei gleicher Dicke der Schmierölschicht nimmt die Reibung mit Geschwindigkeit und Zähigkeit zu. Die quantitative Abhängigkeit der Größe δ von V und η ist noch nicht mit Sicherheit bekannt; jedenfalls aber ist δ den Größen V und η nicht direkt proportional, sondern nimmt langsamer als diese zu (nach Petroff z. B. soll δ proportional der Quadratwurzel aus v wachsen). Aus diesem Grunde müßte man also stets dem Öle mit der kleinsten Zähigkeit den Vorzug geben. Wenn man sich aber erinnert, daß der Zweck der Schmierung in einer möglichst vollständigen Verhütung der trockenen Reibung besteht und daß dazu eben eine minimale Dicke der Ölschicht notwendig ist, so kommen wir zum Schluß, daß ein Minimum der Reibung in einer gegebenen Maschine gerade dann erreicht wird, wenn die Geschwindigkeit der Zapfendrehung und die Zähigkeit des Schmieröles gewisse, zur Herstellung dieser Schicht eben nötigen und ausreichenden Werte besitzen. Ist dieses Optimum der Schmierung einmal erreicht, so wird, bei gleichbleibender Geschwindigkeit, sowohl bei Vergrößerung, wie bei Verminderung der Zähigkeit eine Zunahme der Reibung erfolgen müssen: bei Vergrößerung — weil die Größe δ der Petroffschen Formel langsamer wächst als η; bei Verminderung — weil die Zähigkeit dann eben nicht ausreicht, um zwischen den Reibflächen eine ununterbrochene Ölschicht aufrecht zu erhalten; diese wird stellenweise zerrissen, und an diesen Stellen hört die Schmierwirkung auf. Da in den meisten Fällen in jeder gegebenen Maschine der Druck und die Tourenzahl, d. h. die Geschwindigkeit der Zapfenbewegung mehr oder weniger konstant sind, so wird die Größe der Reibung nur durch das Schmieröl bestimmt. Je größer der Druck oder je kleiner die Geschwindigkeit, um so zäher muß das Schmieröl sein, damit es die erforderliche zusammenhängende Schicht von der minimalen Dicke δ bilden könne. Und umgekehrt: ist der Druck klein oder die Tourenzahl groß, so reißt der Zapfen schon vom dünnflüssigen Öle so viel mit, daß zwischen ihm und der Lagerschale eine zusammenhängende Ölschicht sich bildet. Die Zähigkeit über diese „kritischen" Größen hinaus wachsen zu lassen, wäre in jedem Falle nur nachteilig, da, wie gesagt, die Größe δ im Nenner der Formel (2) langsamer als die Größe η im Zähler zunimmt.

In der Formel von Petroff sehen wir schließlich noch einen Faktor, der die Größe der Reibung bei der Maschinenschmierung mitbestimmen soll — die äußere Reibung λ. Schon Petroff selbst hat die Vermutung ausgesprochen — und zum Teil dafür auch experimentelle Beweise erbracht —, daß diese äußere Reibung die innere stets um so vieles übertrifft, daß die Brüche $\frac{\eta}{\lambda}$ und $\frac{\eta}{\lambda_1}$ wegen ihrer Kleinheit vernachlässigt werden können. Die Belanglosigkeit der äußeren Reibung für

den Schmiervorgang hat später Ubbelohde in einer größeren Untersuchung nachzuweisen gesucht. Er stellte nämlich mit der Martensschen Schmierölprüfmaschine eine Reihe von Versuchen an, wobei jedesmal Öle verschiedenster Provenienz, aber von derselben (natürlich bei der Arbeitstemperatur gemessenen) Zähigkeit miteinander verglichen wurden; es erwies sich die Größe der Reibung, bei gleichen Drucken und Geschwindigkeiten, mit allen Ölen innerhalb der Versuchsfehler gleich. Es konnten hier somit weder die äußere Reibung, noch die anderen, von verschiedenen Autoren für die Schmierung als maßgebend bezeichneten Faktoren — wie Adhäsion, Klebrigkeit, Schlüpfrigkeit usw. — irgendwie wesentlich mitgespielt haben, denn diese Faktoren müßten bei solchen verschiedenen Ölen, wie die von Ubbelohde untersuchten raffinierten und unraffinierten, amerikanischen, galizischen und rumänischen, Destillate und Rückstände, recht verschieden sein und dementsprechend die Reibung verschieden beeinflussen.

Es muß aber bemerkt werden, daß Ubbelohde sich bei seinen Versuchen nur relativ schwacher Belastungen (bis 33 Atm.) bedient hat, unter welchen die Schmierung eine vollständige, d. h. zwischen den Reibflächen noch eine ununterbrochene Ölschicht erhalten worden war. Solange dieses der Fall ist, ist die Schmierung ein rein hydrodynamischer Vorgang und, als solcher, nur durch die innere Reibung des Öles bestimmt. Nun aber lehrt die hydrodynamische Theorie der Schmierung, daß beim bestimmten Verhältnis zwischen Belastung, Druck und Zähigkeit des Schmieröls die bis dahin zusammenhängende Schicht des letzteren zerrissen, das Öl zwischen den Reibflächen zum Teil herausgepreßt wird und daher stellenweise „trockne" Reibung eintritt. In diesem kritischen Moment muß aber auch der Einfluß der sogenannten „Klebrigkeit" oder „Adhäsion" des Öles zum Metall zum Vorschein gelangen, denn, nachdem das „freie" Öl durch die hydrodynamischen Kräfte ausgepreßt worden ist, bleiben noch molekulare Ölschichten am Metall haften, welche hier durch die Adsorptionskraft festgehalten werden. Diese Adsorptionsschichten können nicht, obwohl sie äußerst dünn sind, ohne jeglichen Einfluß auf die Reibung bleiben; hat ja Landsberg[1]) bereits vor 60 Jahren gezeigt, daß z. B. die Reibung zwischen zwei ungeschmierten Metallplatten sehr stark davon abhängt, ob ihre Oberflächen wirklich ganz trocken oder mit hygroskopischer Feuchtigkeit (also einer Adsorptionsschicht von Wasser) überzogen sind. Ich komme bald auf diese äußerst wichtigen und interessanten Verhältnisse zurück, will aber erst noch auf einen, bei vollständiger Schmierung wichtigen Punkt hinweisen.

Bisher ist nur von der Zähigkeit des Öles bei der Arbeitstemperatur die Rede gewesen. Wir wissen aber, daß einerseits nach dem Ingangsetzen einer Maschine die Temperatur im Lager infolge der Reibung allmählich steigt und erst nach einer gewissen Zeit (oft nur nach ein paar Stunden) eine bestimmte Größe erreicht; andererseits, daß die Zähigkeit der Schmieröle, wie aller Flüssigkeiten überhaupt,

[1]) Pogg. Annal. 3. Phys. 1864, 283.

mit steigender Temperatur abnimmt. Jedes Schmieröl ist daher beim Ingangsetzen einer Maschine stets bedeutend zäher, als nachdem die dem regelmäßigen Gange der Maschine entsprechende Temperatur sich eingestellt hat. Da aber jene zu erreichende Zähigkeit eben die optimale ist, so muß die Reibung beim Ingangsetzen der Maschine und bis zum Erreichen der Gleichgewichtstemperatur um so größer sein, je stärker die Zähigkeit des Öles mit abnehmender Temperatur wächst, d. h. je steiler die Zähigkeitstemperaturkurve ist.

Die Bedeutung dieser Kurve kommt beim Schmieren noch auf eine andere Weise zur Äußerung. Die Arbeitstemperatur im Lager einer Maschine bleibt nämlich in der Regel nicht ganz konstant, sondern schwankt um einen Mittelwert bald nach unten, bald nach oben. Dadurch nimmt die Zähigkeit des Schmieröls bald zu, bald ab; und da beides die Reibung vergrößert, so sind die daraus entstehenden Reibungsverluste um so größer, je stärker die Zähigkeit des Öles von seiner Temperatur abhängt. In gewöhnlichen Maschinenölen, welche zur Schmierung solcher Mechanismen bestimmt sind, wo die Reibungsarbeit nicht groß ist, spielt die schädliche Wirkung der Steilheit der Viskositätskurve keine sehr bedeutende Rolle; anders aber dort, wo die Reibungsarbeit bis 20 bis 30% der gesamten Kraft verbraucht, wie z. B. in verschiedenen Spinnmaschinen; da muß bei der Wahl eines geeigneten Öles unbedingt auch der Viskositätskurve Rechnung getragen werden[1]). Es ist übrigens nicht nötig, durchaus eine genaue Kurve aufzunehmen: es genügt, die Viskositäten (oder noch besser die inneren Reibungen!) bei zwei Temperaturen, z. B. bei 20° und 50° zu bestimmen.

Schließlich ist noch zu berücksichtigen, daß die Speisung der Schmiervorrichtungen mit sehr dicken Ölen meist sehr unbequem ist. Von zwei Ölen, die bei der Arbeitstemperatur dieselbe Zähigkeit besitzen, von denen aber das eine bei der Zimmertemperatur flüssig, das andere sehr zähe ist, wird man auch aus diesem Grunde dem ersten den Vorzug geben.

Ein Öl eignet sich daher zum Schmieren um so besser, je weniger steil seine Zähigkeitstemperaturkurve ist, und diese Kurve muß somit als ein sehr wichtiges Charakteristikum jedes Schmieröls betrachtet werden. In dem viel günstigeren Verlauf dieser Kurve muß man, neben der gleich zu besprechenden größeren „Klebrigkeit", den Grund sehen, weshalb die vegetabilischen und animalischen Öle eine bessere Schmierfähigkeit besitzen als die mineralischen. Der günstige Einfluß der sogenannten Compoundierung, d. h. der Beimischung von vegetabilischen und animalischen zu den Mineralölen, läßt sich auch zum Teil durch entsprechende Verbesserung der Zähigkeitstemperaturkurven erklären. Schließlich können auch reine Mineralschmieröle verschie-

[1]) Diese theoretischen Betrachtungen finden ihre Bestätigung z. B. in einer Arbeit von Vogel (zitiert nach Petroleum 18, 766), wonach sogenannte Voltolöle, welche flachere Viskositätskurven als reine Mineralöle von gleicher Zähigkeit besitzen, tatsächlich auch beim Schmieren kleinere Reibungsmomente ergeben.

dener Provenienz, oder selbst derselben Provenienz, aber verschiedener Herstellungsweise verschiedene Temperaturkurven der Zähigkeit aufweisen (ausführlicher darüber ist schon oben, im Kapitel Zähigkeit, mitgeteilt worden).

Indem ich nun zur sogenannten „Klebrigkeit" der Schmieröle (die Engländer und Amerikaner nennen es „oiliness" — „Öligkeit") übergehe, muß ich vor allem der hierhergehörenden interessanten Ansichten von Langmuir und Hardy[1]) Erwähnung tun. Die zur Überwindung der trocknen Reibung benötigte Kraft soll nach diesen Forschern nicht nur durch die wohl unvermeidliche mikroskopische Rauheit der Reibflächen bedingt sein, sondern auch durch den Widerstand, welchen die an der Oberfläche liegenden Metallatome jeder durch die Bewegung der Reibflächen verursachten Umorientierung ihrer Lage entgegensetzen. Die Bedeutung der adsorbierten Ölschicht liegt nun darin, daß die Reiboberflächen nunmehr nicht aus fest zusammengefügten Metallatomen, sondern aus viel lockerer orientierten Ölmolekülen bestehen. So frei beweglich, wie in der flüssigen Phase, sind allerdings auch die Moleküle der Adsorptionsschicht nicht, eben weil sie auch durch die Attraktion seitens der Metallatome in bestimmten Lagen orientiert sind. Die Reibung in Gegenwart von Adsorptionshäutchen ergibt sich daher immerhin noch bedeutend größer, als bei voller Schmierung, aber viel kleiner als bei völlig trocknen Reibflächen. Um eine reibungserniedrigende Wirkung auszuüben, genügt es schon, daß die Adsorptionshäutchen nur aus einer Schicht von Ölmolekülen bestehen.

Wenn nun somit beim Übergang von vollständiger Schmierung zur trocknen Reibung den adsorbierten Schmierölhäutchen die Hauptrolle zukommt, so müssen wir erwarten, daß der Grad der „Klebrigkeit" eines Schmieröls durch seinen Gehalt an besonders leicht und stark adsorbierbaren Bestandteilen bestimmt wird. Dieses geht nun aus einer Reihe neuerer Arbeiten tatsächlich deutlich hervor. Im Kapitel über die Adsorption habe ich darauf hingewiesen, daß solche Stoffe sich am stärksten adsorbieren lassen, welche auch chemisch besonders leicht reagieren, d. h. den größten Betrag an physikalisch-chemischer Energie besitzen, also: ungesättigte Verbindungen, sauerstoffhaltige u. dgl.; auch nimmt die Adsorbierbarkeit in homologen Reihen mit dem Molekulargewicht zu. Dasselbe finden wir nun auch, wenn wir den Einfluß verschiedener Stoffe auf die Reibung beim Schmieren untersuchen. Da haben wir vor allem die alte Erfahrung, daß Pflanzen- und Tieröle, also sauerstoffhaltige Glyzeride, unter großen Belastungen kleinere Reibungskoeffiziente ergeben als reine Mineralöle, die ja hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen bestehen; es werden daher häufig die Mineralöle compoundiert, d. h. mit Pflanzen- oder Tierölen versetzt. Nun haben Wells und Southcombe[2]) gezeigt, daß zu diesem Zweck freie Fettsäuren sich noch viel besser als Glyzeride eignen; um nur

[1]) Philosoph. mag. 38, 32, 1919; 40, 201, 1920.
[2]) Journ. of the soc. chem. ind. 1920, 51.

ein Beispiel davon zu geben: ein Zusatz von 5% Talg zu einem Mineralöl setzte den Reibungskoeffizient (bei halbtrockner Reibung) um etwa 50% herunter; um denselben Erfolg zu erzielen, genügten aber schon 0,5% freier Stearinsäure; ja, in einem anderen Falle ließ selbst noch ein Zusatz von nur 0,1% Rübölsäure zum Mineralöl den Reibungskoeffizienten um etwa 30% abnehmen. Dieses stimmt vollständig mit der Adsorptionstheorie, da ja freie Säuren chemisch aktiver sind als ihre Ester und sich auch leichter adsorbieren lassen. Daß wir es hier mit einem Adsorptionsprozeß zu tun haben, beweist auch der Umstand, daß ein weiterer Zusatz von freier Fettsäure einen viel geringeren Einfluß auf den Reibungskoeffizient ausübt[1]): bekanntlich nimmt auch die Adsorption viel langsamer als die Konzentration des zu adsorbierenden Stoffes zu.

Die Bedeutung der ungesättigten Verbindungen für den Schmiervorgang ergibt sich aus folgenden Versuchen von Seyer[2]): ein Mineralöl wurde mittels flüssiger schwefliger Säure in zwei Teile — gesättigten und ungesättigten — geschieden; indem nun dann mit entsprechenden, d. h. gleich viskosen Fraktionen dieser und jener Art Schmierungsversuche unter hohen Belastungen angestellt wurden, erwies sich, daß der Reibungskoeffizient bei Benutzung der ungesättigten etwa zweimal kleiner ausfiel als mit gesättigten.

Auch der Einfluß der Molekulargröße auf die Schmierfähigkeit läßt sich aus den Versuchen Hardys (l. c.) mit verschiedenen, zu einer und derselben homologen Reihe gehörenden reinen Flüssigkeiten ersehen. Die Bedeutung der Adsorption beim Schmiervorgange erhellt schließlich auch aus den Versuchen von Wilson und Barnard[3]), wo ein mit frisch reduziertem Eisen behandeltes Mineralöl einen etwas größeren Reibungskoeffizient als das ursprüngliche aufwies: die die „Klebrigkeit" des Öles bedingenden Bestandteile waren eben vom Eisen zum Teil adsorbiert worden. Es ist höchstwahrscheinlich, daß auch die sogenannten Harzstoffe der Mineralöle, die ja hochmolekulare, sauerstoff- und schwefelhaltige Verbindungen sind und sich bekanntlich durch große Adsorbierbarkeit auszeichnen, für die Schmierfähigkeit von großem Werte sind, und die häufig schon früher ausgesprochene Meinung, daß eine zu weitgehende Reinigung von Schmierölen schädlich wäre, erhält auch in den hier besprochenen Versuchen eine Stütze.

Wenn somit aus allem Gesagten mit Sicherheit hervorgeht, daß die Viskosität (die Temperaturviskositätskurve mitbegriffen) nicht die einzige Eigenschaft ist, die für die Schmierfähigkeit von Ölen in Betracht kommt, so möchte ich doch noch einmal ausdrücklich betonen, daß die Wirkung der „Klebrigkeit" nur dann in Kraft tritt, wenn die Schmierung aufhört vollständig zu sein und die Reibung zu einer halbtrocknen wird. Da, wo es nicht der Fall ist — also bei nicht allzu großen Belastungen und Geschwindigkeiten — spielt die Klebrig-

---

[1]) Vgl. z. B. Archbutt: Journ. of the soc. chem. ind. 1920, 56.
[2]) Chem. Zentralbl. 4, 460, 1922. [3]) Journ. of the ind. eng. chem. 1922, 683.

keit der Schmieröle keine Rolle und ist daher eine Compoundierung der Mineralöle ganz unnütz. Ja, es gibt einen Umstand, der in Fällen, wo eine vollständige Schmierung gesichert ist, die Compoundierung sogar als direkt schädlich erscheinen läßt: es ist der leichtere Angriff der Metallreibflächen durch dieselben Stoffe, welche zur Verminderung des Reibungskoeffizienten beitragen. Es ist hiermit nicht ein rein chemischer Angriff gemeint, — denn bei einem Gehalt von einigen Hundertstel Prozent Fettsäure ist eine solche Einwirkung, also die Bildung von Metallseifen, kaum in nennenswertem Grade zu erwarten. Wohl aber tragen nicht nur freie Fettsäuren, sondern auch Glyzeride und Harzstoffe zur mechanischen Abreibung der Metallreibflächen bei, indem dieselbe physikalisch-chemische Kraft, die der Adsorption zugrunde liegt, auch das Abreißen von Metallteilchen erleichtert. So z. B. büßen unter Umständen compoundierte Spindelöle bei der Arbeit ihre Durchsichtigkeit schnell ein und werden ganz schwarz; beim Filtrieren werden sie wieder hell und hinterlassen auf dem Filter verhältnismäßig große Mengen äußerst fein verteilten Metalls, das eben von den Reibflächen weggerieben worden war; mit reinen Mineralölen tritt solche Verfärbung viel langsamer ein. Desgleichen hat Seyer (l. c.) beobachtet, daß ein wesentlich aus ungesättigten Verbindungen bestehendes Mineralöl schon nach einmaligem Passieren durch die Olsensche Prüfmaschine trübe wurde und dann beim Stehen einen reichlichen Niederschlag absetzte. Auch meine Schüttelversuche von Bleischrot mit Benzinlösungen verschiedener Stoffe zeigten, daß diejenigen, welche leicht adsorbierbar sind, auch die Abreibung von Metall besonders stark begünstigen.

Neuerdings hat v. Dallwitz-Wegner[1]) auf eine neue Seite des Schmierproblems Aufmerksamkeit gelenkt: auf die „Schmierergiebigkeit", worunter er die zur gerade ausreichenden Schmierung notwendige Schmiermittelmenge versteht. Die Schmierergiebigkeit eines Öles steht im engsten Zusammenhange mit seiner Benetzungsfähigkeit gegenüber den zu schmierenden Metallflächen: je besser die Benetzung, um so kleinere Mengen Öl reichen zum Schmieren aus. Manche ölige Flüssigkeiten, wie Glyzerin, Melasse, Zellstofflaugen u. dgl., schmieren schlecht, obwohl sie genügende Zähigkeit besitzen; sie benetzen aber schlecht Metalle, indem sie darauf nicht gleichmäßig zerfließen, sondern sogenannte „Pfützen" bilden. Ein Maß der Benetzungsfähigkeit einer Flüssigkeit gegenüber einem festen Körper bildet der sogenannte Randwinkel, d. h. der Winkel ϑ (s. Abb. 13), mit welchem der auf dem festen Körper aufliegende Tropfen sich an die Oberfläche des letzteren anschließt. Nach der von Lenard entwickelten Vorstellungsweise ist dieser Winkel als Resultante zweier verschieden gerichteter Kräfte aufzufassen: Oberflächenspannung der Flüs-

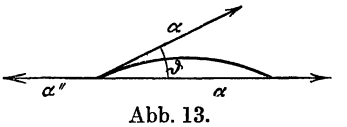


Abb. 13.

[1]) „Über neue Wege zur Untersuchung von Schmiermitteln", 1919. Petroleum 16, Nr. 8 u. 9, 17, Nr. 24 u. 25.

sigkeit α und der „Oberflächen-Fliehkraft“ β; unter letzterer versteht Lenard die Molekularkraft, mit welcher der feste Körper die Flüssigkeitsmoleküle an sich zieht. Das Gleichgewicht wird erreicht, wenn

$$\beta = \alpha \cdot \cos \vartheta, \text{ oder } \cos \vartheta = \beta/\alpha \text{ [1]}.$$

v. Dallwitz führt nun, zur Beurteilung der Schmierfähigkeit der Öle, noch einen Begriff ein: den „Repuls“ $\triangle = \alpha - \beta$, also eine Größe, die angibt, in welchem Maße das Benetzungsbestreben β einer Flüssigkeit von ihrer Oberflächenspannung α zurückgehalten wird. Nach seinen Versuchen verhalten sich die Schmierergiebigkeiten zweier Öle ungefähr wie die dritten Potenzen ihrer Repulse.

Wenn somit die Viskosität und Viskositätskurve, sowie die Kapillarität bzw. Adhäsionskraft die Hauptfaktoren sind, die die Schmierfähigkeit eines Öls bestimmen, so muß zur vollständigen Schätzung seiner Güte noch einem Moment Rechnung getragen werden: seiner Unveränderlichkeit und Beständigkeit in der Arbeit. Wie wir wissen, sind Mineralöle unter Umständen verschiedenen Oxydations- bzw. Verharzungsprozessen ziemlich leicht unterworfen. Beim Schmieren, wo Öle, dank der Reibung, sich auf 40—50° und manchmal noch höher erwärmen und wo die Ölschicht sehr dünn ist, sind die Bedingungen für solche Veränderungen des Schmieröls während der Arbeit ziemlich günstig. Die Raffination hat nun zum Zweck, diesem Übel vorzubeugen. Es muß aber zugestanden werden, daß die Frage, welcher Grad der Reinigung hier praktisch der zweckmäßigste ist, sich noch nicht beantworten läßt.

Eins ist nur zweifellos: Schmieröle müssen sowohl von den in Rohdestillaten enthaltenen Naphthensäuren (geschweige von der nach Säurereinigung zurückgebliebenen Schwefelsäure), wie auch von Naphthenseifen möglichst gut ausgewaschen werden. Naphthensäuren greifen allmählich das Metall der Schmierflächen an, was nicht nur für diese, sondern auch für das Öl selbst nachträglich ist, da es die sich bildenden Metallseifen auflöst und dadurch verdickt wird. Naphthenseifen sind dadurch schädlich, daß sie die Oxydation der Mineralöle katalytisch beschleunigen, daß sie leicht das Trübewerden des Öls und Flockenausscheidung verursachen [2]) und schließlich das Emulgieren des Öls

---

[1]) Von den weitmeisten Autoren wird der Randwinkel von einem anderen Standpunkte aus als bei Lenard und v. Dallwitz behandelt: man betrachtet ihn als Resultante dreier Oberflächenspannungskräfte: α Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Luft; α' Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und festem Körper; α'' Oberflächenspannung an der Grenze fester Körper — Luft. Für den Gleichgewichtszustand ergibt sich dann:

$$\cos \vartheta = \frac{\alpha'' - \alpha'}{\alpha}.$$

Man sieht somit, daß die Lenardsche „Oberflächenfliehkraft“ der Differenz der Kräfte α'' und α' der anderen Autoren gleich ist. Es ist auch klar, daß die erstere zu dem, was oben als „Klebrigkeit“, „Adhäsion“ usw. bezeichnet worden war, in nächster Beziehung steht.

[2]) Wasserfreie Natronseifen sind nämlich in Mineralölen nicht unlöslich, wohl aber wasserhaltige. Ein seifenhaltiges Mineralöl kann daher frisch nach

beim Zutritt von Wasser bewirken. Letzteres ist namentlich bei sogenannten Turbinenölen von Nachteil, wo das Öl, in besondere Behälter gefüllt, möglichst lange Zeit zu zirkulieren hat, dabei aber mit durchsickerndem kondensiertem Wasserdampf unvermeidlich in Berührung kommt; sind auch nur Spuren Naphthenseifen dabei, so erleichtern sie das Emulgieren des Öls, wodurch weitere Zirkulation erschwert bzw. ganz unmöglich gemacht wird; an Turbinenöle müssen daher ganz besonders strenge Anforderungen bezüglich des Gehalts an Seifen gestellt werden[1]).

Viel weniger klar ist die Frage, wenn es sich um die Bedeutung der Säurereinigung handelt, also um den praktisch zweckmäßigsten Grad der Ausscheidung von Harz- und Asphaltstoffen u. dgl. Ich habe schon oben betont, daß für den Schmierprozeß selbst gerade diese Bestandteile sehr wertvoll sind. Was nun ihren Einfluß auf die Beständigkeit der Schmieröle betrifft, so sind zwei Umstände zu beachten. Einerseits sind es eben diese Stoffe, die besonders leicht zur Polymerisation neigen, weshalb ihre Gegenwart allgemein als schädlich betrachtet wird. Aber andererseits werden gerade sehr gut gereinigte, d. h. von Harz und Asphaltstoffen befreite Öle, obwohl sie sich langsamer als weniger gut gereinigte oxydieren, zu echten Säuren oxydiert während die Oxydations- und Polymerisationsprodukte der Harzstoffe nur sehr schwach sauer und daher auch viel weniger schädlich sind (vgl. oben S. 36). Die Frage, bis zu welchem Grade man Schmieröle von Harz- und Asphaltstoffen befreien soll, ist daher sehr kompliziert und bisher — wenigstens in der Literatur — so gut wie noch unbehandelt geblieben. Als kleines Material dazu mögen hier einige Zahlen mitgeteilt werden, die sich auf die Reinigung eines Maschinenöldestillats (aus Balachany-Erdöl) mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure beziehen. Das Destillat ist mit 1 %, 2 % und (wie in Baku ziemlich üblich) 3 1/2 % Säure behandelt worden und die Raffinate (Nr. II bzw. III und IV der Tabelle) einen Monat lang in den Ringschmierungsvorrichtungen eines Dynamo, bei Durchschnittstemperatur von 55°, arbeiten gelassen. Zum Vergleich war auch das mit Säure unbehandelte, nur von Naphthensäuren mittels Lauge befreite und gut ausgewaschene Destillat herangezogen worden (Nr. I). Folgende Zahlen sind dabei erhalten worden:

	I	II	III	IV
spezifisches Gewicht ursprünglich . . .	0,9087	0,9071	0,9059	0,9057
„ „ nach der Arbeit .	0,9098	0,9080	0,9062	0,9054
E_{50} ursprünglich	6,73	6,63	6,56	6,51
„ nach der Arbeit	7,63	7,28	6,66	6,59

Durchblasen und Trocknen ganz blank erscheinen, wird aber bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit trübe und scheidet Flocken von Seife aus.

[1]) Für gewöhnlich genügt es, ein Schmieröl in bezug auf den Seifengehalt so zu prüfen, daß man es kurze Zeit mit verdünnter Natronlauge aufkocht: ist der Natronauszug ganz klar und durchsichtig, so gilt das Öl als genügend seifenfrei (sogenannte „Natronprobe"). Bei der Prüfung der Turbinenöle soll man aber nicht versäumen, den Natronauszug auch noch anzusäueren; bleibt er auch dann während etwa 1/2 Stunde klar, so ist das Öl wirklich gut.

	I	II	III	IV
Flammpunkte ursprünglich	209°	210°	212°	212°
„ nach der Arbeit . . .	210°	210°	211°	213°
Säuregrad (% SO_3) ursprünglich . . .		Spuren		
„ (% „) nach der Arbeit .	0,034	0,028	0,014	0,011
Hartasphalt % ursprünglich		fehlt		
„ % nach der Arbeit . . .	0,048	0,033	unwägbar	
Asche % ursprünglich.	0,036	—	—	0,031
„ % nach der Arbeit	0,051	0,048	0,045	0,049

Wir sehen somit, daß im nicht gereinigten Destillat, sowie — im schwächeren Grade — im nur mit 1 % Säure behandelten eine ziemlich starke oxydative Polymerisation während der Arbeit stattgefunden hat, die sich in Zunahme von spezifischem Gewicht und Viskosität und besonders im Auftreten von Hartasphalt und merklichem Säuregrad äußert. Das nur mit 2 % Säure hergestellte Öl verhielt sich dagegen nicht anders, als das mit nahezu doppelter Menge Säure gereinigte. Natürlich ist das letztere viel hellfarbiger — und leider spielt diese, an und für sich ganz belanglose, rein „kosmetische" Eigenschaft der Schmieröle auf dem Markt immer noch eine große Rolle.

Bei der Bewertung von Schmierölen pflegt man, neben Viskosität, Reinigungsgrad und Farbe, noch auf Stockpunkt, spezifisches Gewicht und Flammpunkt Gewicht zu legen. Da die Temperaturen, unter welchem Spindel- und Maschinenöle zu arbeiten haben, weit unter den Flammpunkten (geschweige Entzündungspunkten) dieser Öle liegen, so hat diese Konstante, als Maß der Verdampfbarkeit oder Feuergefährlichkeit des Öls, gar keine Bedeutung. Noch weniger Wert ist dem spezifischen Gewicht an und für sich beizumessen. Beide diese Konstanten bieten aber ein indirektes Interesse, indem sie zur Orientierung sowohl über die Herkunft des Öls, wie über den Grad seiner Homogenität beitragen können. Während nämlich das spezifische Gewicht eines Gemisches zweier oder mehrerer Öle mit genügender Genauigkeit das arithmetische Mittel der spezifischen Gewichte von Bestandteilen vorstellt, liegen die Viskosität und der Flammpunkt des Gemisches stets unterhalb des arithmetischen Mittels. Wenn wir daher mehrere aus ein und demselben Erdöl hergestellten Öle von derselben Viskosität vor uns haben, so wird das am meisten homogene, d. h. aus engst liegenden Fraktionen zusammengestellte Öl das kleinste spezifische Gewicht und den höchsten Flammpunkt aufweisen. Da aber, je homogener ein Öl, um so flacher seine Temperaturviskositätskurve (vgl. S. 120), so wird man in den Fällen, wo der Verlauf dieser Kurve für den Schmiervorgang vom wesentlichen Wert ist, ceteris paribus dem Öl mit dem kleinsten spezifischen Gewicht und dem höchsten Flammpunkt mit Recht Vorzug geben.

Bei der Besprechung des Schmiervorganges habe ich mich bisher nur an den Fall der Reibung des rotierenden Zapfens gehalten. Wesentlich dieselben Resultate ergeben sich auch für den Fall, wo ein Körper auf einem anderen hin und her gleitet. Ein neuer Gesichtspunkt kommt hingegen beim Schmieren von Dampfzylindern, besonders beim Arbeiten mit überhitztem Dampf, hinzu. Bei den hohen Temperaturen,

die in solchen Dampfzylindern herrschen, sind nämlich alle Schmieröle so dünnflüssig, daß sie sich an geneigten oder gar vertikalen Flächen nur ganz kurze Zeit halten und es zur Ausbildung einer richtigen Ölschicht zwischen dem Kolben und den Zylinderwandungen auf dem Wege der bisher angenommenen Schmierweise gar nicht kommen kann. Die Schmierung der Heißdampfzylinder geschieht daher ganz allgemein so, daß das Öl nicht direkt auf die zu schmierende Fläche, sondern in den strömenden Dampf — meist vor dessen Eintritt in den Zylinder — zugeführt wird. Infolge der immer sehr bedeutenden Geschwindigkeit des Dampfes in den Rohrleitungen werden die in den Dampf abfallenden Öltropfen zersträubt, so daß der Dampf sich mit feinsten Öltröpfchen beladet. Da diese Tröpfchen beim Anprallen an die Zylinderwandungen von diesen festgehalten werden und hier, ohne nach unten abzufließen, um so länger haften bleiben, je feiner sie sind, so bewirkt eine gute Zerstäubung des Öls eine gleichmäßigere Beschmierung des Zylinders. Es folgt daraus, daß für den Schmierwert eines Zylinderöls seine Fähigkeit, im Dampfstrome zu zerstäuben, von größter Wichtigkeit ist. Leider sind die Schmieröle von diesem Standpunkte aus noch sehr wenig untersucht worden[1]). Es scheint, daß die Compoundierung mit vegetabilischen oder animalischen Ölen zur Zerstäubung von Mineralölen viel beiträgt; wohl aus dem Grunde, weil sie sich durch den Dampf zum Teil hydrolysieren lassen und die Hydrolyse, wie jeder an der Grenze zweier Phasen stattfindende chemische Vorgang, die Oberflächenspannung des Öles erniedrigt.

Was die Viskosität von Zylinderölen betrifft, so muß folgendes bemerkt werden. Gewöhnlich wird sie für die Temperatur von 100° bestimmt bzw. angegeben. Berücksichtigt man aber, daß Zylinderöle bei viel höheren Temperaturen zu arbeiten haben und daß verschiedene Öle sehr verschiedene Temperaturviskositätskurven besitsen, so wird man die Wahl dieser Temperatur kaum als zweckmäßig bezeichnen dürfen; es wäre sehr wünschenswert, bei der Bestimmung der Viskosität von Zylinderölen zu viel höheren, der Arbeitstemperatur möglichst nahen Temperaturen überzugehen. Zu diesem Zwecke sind die Viskosimeter von Ubbelohde und von Dallwitz-Duffing sehr geeignet, da sie viel genauere Zahlen, als das übliche Englersche Viskosimeter ergeben. So z. B. betrugen die Ausflußzeiten zweier Zylinderöle, welche im alten Englerschen Viskosimeter bei 300° so gut wie dieselbe Viskosität: 1,07 bzw. 1,08 zeigten, im Ubbelohdeschen Apparat 4′45″ bzw. 6′20″. In einem anderen Falle zeigte ein Zylinderöl, dessen Viskosität nach Engler bei 100° gleich 7,35 war, im Ubbelohdeschen Apparat bei 300° die Ausflußzeit 5′17″, ein zweites Öl mit E_{100} = 6,45 bei 300° die Ausflußzeit 5′45″; somit erwies sich das erste Öl, welches bei 100° nicht unbeträchtlich viskoser als das zweite war, bei 300° umgekehrt — ganz merklich dünnflüssiger. Dieses Beispiel

[1]) Eine Vorrichtung zur Untersuchung der Zerstäubungsfähigkeit von Schmierölen hat auf dem II. Intern. Petroleum-Kongreß in Liège Tayart vorgeschlagen, leider aber keine Versuchsresultate mitgeteilt.

zeigt deutlich, daß die Bestimmung der Viskosität von Zylinderölen bei 100° unter Umständen zu ganz irreführenden Schlußfolgerungen Veranlassung geben kann.

Eine große Bedeutung kommt bei der Bewertung von Zylinderölen dem Flammpunkte zu, da mit steigenden Flammpunkten die Verdampfbarkeit der Öle im allgemeinen abnimmt. Ganz strenge ist diese Abhängigkeit allerdings nicht, und bei nicht allzugroßen Unterschieden der Flammpunkte kann ein Öl mit dem niedrigeren Flammpunkte langsamer als ein anderes mit dem höheren verdampfen. So fanden Archbutt und Deeley[1]) bei einstündigem Erhitzen auf 370° F bei vier verschiedenen amerikanischen Zylinderölen folgende Gewichtsverluste:

	I	II	III	IV
Flammpunkt in geschlossenem Gefäß in F°	372	358	356	346
Gewichtsverlust nach 1 Stunde bei 370° F in % , ...	9,1	45,2	18,9	26,7

Das Öl Nr. II hatte somit viel mehr, als es seinem Flammpunkte im Vergleich zu den anderen Ölen entsprechen würde, durch Verdampfung verloren.

Im allgemeinen kann man immerhin — besonders da die direkte Bestimmung der Verdampfbarkeit viel zeitraubender ist — den Flammpunkt als einen genügenden Anhaltspunkt zur Bestimmung der Verdampfungsfähigkeit des Schmieröles betrachten. Daß aber eine einigermaßen bedeutende Verdampfbarkeit des Schmieröles bei der Arbeitstemperatur schon deshalb unerwünscht ist, weil die verdampfenden Anteile für die Schmierung verloren gehen, ist ohne weiteres klar. Auch kann eine starke Verdampfung des Schmieröls, indem sich das zurückbleibende Öl entsprechend verdickt, zur Bildung von sogenannten Rückständen viel beitragen.

Von einem anderen Standpunkte aus wiederum muß die Bedeutung des Flammpunkts bei den zur Schmierung von Gasmotorenzylindern bestimmten Ölen beurteilt werden. In diesen Maschinen werden nämlich bei jeder Explosion so hohe Temperaturen (über 1000°) entwickelt, daß jedes Schmieröl dabei nicht nur verdampft, sondern auch mitverbrannt wird. Ein sehr hoher Flammpunkt kann daher in diesem Falle von keinem Nutzen sein. Nun lassen sich die ganz schweren, hochentflammbaren Öle weniger vollständig als die leichteren verbrennen; sie bilden leicht harte Rückstände, verrußen Zylinderwandungen, Kanäle usw. Aus diesem Grunde muß ein zu hoher Flammpunkt bei den Gasmotorenölen nicht nur unnütz, sondern direkt als nachteilig angesehen werden, und für den bezeichneten Zweck eignen sich am besten Schmieröle mit einem Flammpunkt von etwa 180 bis 200°.

Es bleibt noch einiges über die Bildung von sogenannten „Rückständen" zu sagen. Als Rückstände bezeichnet man pechartige, mehr oder weniger harte, manchmal auch sandige oder gallertartige Massen,

[1]) Lubrication and the Lubricants 1909, 310.

die sich beim Schmieren in den Dampfzylindern, Schiebern, Kompressorzylindern u. dgl. ansammeln. Die Hauptursache solcher Rückstandsbildung liegt in der oxydativen Polymerisation der Schmieröle. Im Wasserdampfe ist stets, wenn auch nur in kleinen Mengen, freier Sauerstoff enthalten, und bei den hohen hier in Betracht kommenden Temperaturen ist die Oxydationsfähigkeit der Schmieröle so groß, daß schon Spuren Sauerstoff genügen, um den Oxydationsvorgang einzuleiten. Die ausschlaggebende Rolle des Sauerstoffgehalts des Wasserdampfes für die Bildung von Rückständen erhellt sehr prägnant aus folgenden Versuchen Schreibers[1]). Ein und dasselbe Zylinderöl (Flammpunkt 318°) wurde unter denselben Bedingungen während 24 Stunden bei 280° erhitzt, und zwar 1. im Luftstrome, 2. im Wasserdampfstrome, 3. im Strome von Kohlensäure, die 0,25% Sauerstoff enthielt. Im ersten Falle verdickte sich das Öl zu einer festen, pergamentartigen Masse mit einem Gehalt von 15,1% benzinunlöslichen und 13,53% benzolunlöslichen Asphalts; im zweiten war das Öl ganz flüssig geblieben, löste sich in Benzol vollständig auf und hinterließ in Benzin nur 0,09% des unlöslichen; im dritten schließlich haben sich 0,92% des benzinunlöslichen und 0,23% des benzolunlöslichen Asphalts gebildet.

Der Chemismus der Rückstandsbildung durch Asphaltisierung steht wohl dem oben (S. 44) besprochenen Vorgange der Luftoxydation von Erdölen sehr nahe. Interessant ist immerhin zu notieren, daß während bei der Asphaltbildung aus Rohölen nach den oben mitgeteilten Versuchen von Mabery und Beyerley der Sauerstoff von den sich kondensierenden Molekülen nicht aufgenommen wird, hier wohl eine solche Aufnahme stattfindet, wie es z. B. aus folgender interessanter, von Holde[2]) ausgeführten Analyse eines Rückstandes (aus einem Luftkompressorzylinder) zu ersehen ist:

	C in %	H in %	% O (a. d. Differ.)	S in %	Asche in %
Ursprüngliches Öl	83,9	13,4	2,52	0,18	Spuren
In Benzin löslicher Teil des Rückstandes (51%)	82,6	13,1	4,1	—	Desgl.
Nur in Benzol löslicher Teil des Rückstandes	82,5	12,8	4,57	0,13	Desgl.
In Benzin und in Benzol unlöslicher Teil:					
a) des aus harten und weichen Teilen gemischten Rückstandes . . .	70,2	7,5	>15	0,54	—
b) der harten Masse des Rückstandes	6,74	7,1	>20	0,63	4,05*

* hauptsächlich Eisenoxyd mit wenig Gangart.

Beim Gebrauch von sogenannten „compoundierten" Ölen (das heißt Mineralölen mit Zusatz von vegetabilischen oder animalischen) können an der Rückstandsbildung auch die Fettsäuren wesentlichen Anteil

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 99.
[2]) Untersuchung der Mineralöle und Fette 1909, 196.

nehmen, welche durch Hydrolyse der Fette entstehen und mit dem Metall der Zylinderwandungen Seifen bilden. So habe ich im Rückstand aus einem mit 5% Tran compoundierten Zylinderöl 9,27% Eisenseife gefunden (bestehend aus 0,76% Fe_2O_3 und 8,21% Fettsäuren). Ein Rückstand, der sich aus einem anderen, mit Knochenöl statt Tran compoundierten Öl gebildet hatte, enthielt dagegen unter 0,1% Eisenseife. Die Leichtigkeit der Bildung von Rückständen durch Metallseifen beim Gebrauch von compoundierten Ölen hängt somit ganz wesentlich von der Natur des zum Compoundieren benutzten animalischen bzw. vegetabilischen Öles, zum Teil vielleicht auch von der Qualität des Metalls der Zylinderwandungen ab. Was reine, nicht compoundierte Mineralöle betrifft, so scheint es, daß sie nicht zu Säuren oxydiert werden und daher das Metall der Zylinderwandungen nicht merklich angreifen; wenigstens konnte ich in zahlreichen von mir untersuchten Rückständen aus solchen Ölen keine Metallseifen nachweisen.

Die Abhängigkeit der Rückstandsbildung von der chemischen Zusammensetzung der Schmieröle ist noch sehr wenig untersucht worden. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß im allgemeinen die Neigung zur Rückstandsbildung mit dem Gehalt des Öls an ungesättigten, asphalt- und harzartigen Verbindungen u. dgl. steigt, und daß jedenfalls von verschiedenen, aus demselben Destillat durch verschieden weitgehende Raffination hergestellten Ölen das am besten raffinierte die kleinste Menge Rückstand ergeben wird. Hat man aber Öle verschiedener Provenienz vor sich, so braucht die Fähigkeit zur Rückstandsbildung durchaus nicht mit dem Asphaltgehalt u. dgl. gleichen Schritt zu halten. Sehr instruktiv in dieser Beziehung ist die folgende für fünf verschiedene Zylinderöle zusammengestellte Tabelle von Schreiber:

	Spez. Gew.	E_{150}	Flammpunkt offen	Brennpunkt	Asphalt unlöslich in		Veränderungen nach 16 stünd. Erhitzen im Luftstrom			
					Benzin in %	Alkohol-Äther (1:2) in %	bei	Gew.-Verl. in %	unlöslich in Benzin in %	unlöslich in Benzol in %
Öl Nr. 1	0,904	2,05	317°	362°	0,16	1,07	250°	13,6	10,8	d. größte Teil
„ „ 2	0,905	2,30	331°	372°	0,04	0,54	250°	8,78	5,13	4,04
„ „ 3	0,906	2,34	338°	382°	0,05	1,59	280°	1,15	1,26	1,02
„ „ 4	0,916	2,34	319°	374°	0,64	1,65	280°	3,66	1,84	1,46
„ „ 5	0,908	2,51	332°	378°	0,05	2,29	280°	1,35	1,28	0,98

Das erste Öl wurde nach dem Erhitzen ganz fest und pergamentartig, das zweite sehr zähe, teigartig, die übrigen drei blieben flüssig ohne merkliche Veränderung. Und dennoch war der Gehalt an Hartasphalt im Öl Nr. 2 am kleinsten, und auch das Öl Nr. 1 war bedeutend asphaltärmer, als das Öl Nr. 4! Auch nach dem Gehalt von Weichasphalt zu urteilen, müßten die drei letzteren Öle, die sich ja beim Erhitzen tatsächlich am besten verhalten haben, als die schlechteren im Vergleich zu Nr. 1 und Nr. 2 bezeichnet werden.

Schreibers Resultate bestätigen noch einen wichtigen Umstand, welcher auch aus Untersuchungen anderer Autoren hervortritt: das Nichtvorhandensein von Symbasie zwischen Gehalt von Hartasphalten einerseits, Weichasphalten andererseits in verschiedenen Ölen. Neben Bestimmungen von Hart- und Weichasphalt mit Normalbenzin bzw. mit Alkohol-Äthergemisch gibt es bekanntlich noch viele andere Methoden dazu; aber sie alle geben verschiedene und, was besonders schlimm, nicht immer unter sich parallele Resultate. Und da wir eigentlich keine triftigen Gründe haben, um einer dieser Methoden einen entschiedenen Vorzug vor den übrigen zu geben, so muß man als das rationellste Verfahren bei der Bewertung und Wahl eines Zylinderöls eine direkte Prüfung seines Verhaltens beim Erhitzen bezeichnen, wozu der Apparat von Schreiber recht geeignet zu sein scheint. Dort wo dieser Apparat fehlt, scheint mir die Bestimmung der Fähigkeit zur Koksbildung bei der trocknen Destillation (sogenannte „carbonisation value") zur Bewertung der Zylinderöle gute Dienste zu leisten. Arbeitet man dabei stets unter denselben strenge festgestellten Bedingungen (bestimmte Dimensionen der Retorte, bestimmte Füllung, Geschwindigkeit der Destillation usw.), so lassen sich sehr gut reproduzierbare und vergleichbare Zahlen erhalten. Daß aber die Fähigkeit zur Koksbildung mit der Fähigkeit zur Rückstandsbildung (soweit es sich wenigstens um reine Mineralöle handelt) Hand in Hand geht, kann kaum bezweifelt werden. Zur Illustration des Zusammenhanges der Koksbildung mit dem Gehalt an Harz- und Asphaltstoffen mögen folgende Zahlen dienen:

	Gesamtgehalt an Harz- und Asphaltstoffen, bestimmt durch Extraktion mit Floridin, in %	Koksbildung in %
Ölgoudron	43,6	8,62
„ gereinigt mit 10% H_2SO_4. . .	32,8	5,00
„ „ „ 20% H_2SO_4. . .	25,5	3,12
„ „ „ 30% H_2SO_4. . .	22,1	2,01

An der Rückstandsbildung nehmen, außer Harz- und Asphaltstoffen, auch Seifen der Naphthen- und Naphthensulfosäuren Teil, falls sie im Öl, infolge schlechten Auswaschens bei der alkalischen Reinigung, in nennenswerten Mengen zurückgeblieben waren. Beim Verdampfen des Öles häufen sich natürlich diese Seifen an den Zylinderwandungen an, wodurch das Öl allmählich stark verdickt wird und leicht verbrennt. Durch Veraschen eines Rückstandes aus einem dunklen Zylinderöl habe ich 10,6% (!) Na_2SO_4 gefunden, welches sich nur aus Natronseifen von Naphthensulfosäuren gebildet haben konnte. Und in der Tat ergab das betreffende Öl bei Nachprüfung einen ungewöhnlich hohen Aschengehalt: 1,37%, bestehend hauptsächlich aus Na_2SO_4.

In vielen Fällen kommt die Rückstandsbildung nicht durch Asphaltisierung des Schmieröles, sondern durch rein äußerliche, nicht in der chemischen Veränderung des Öles liegenden Ursachen zustande. Besonders häufig trifft man derartige Rückstände in den Zylindern der mit hoch überhitztem Dampf arbeitenden Maschinen, und sehr cha-

rakteristisch für sie ist ein sehr großer Aschengehalt, wobei die Asche hauptsächlich aus magnetischem Eisenoxyd besteht. Die Bildungsweise solcher Rückstände ist durch Worral und Southcombe[1]) klargelegt worden; sie zeigten, daß den Anstoß dazu die Partikelchen des magnetischen Eisenoxyds geben, die in den Dampfrohrleitungen durch Einwirkung des hoch überhitzten Dampfes auf das Eisen entstehen und sich durch den Dampfstrom in den Zylinder mitreißen lassen; hier werden diese Partikelchen durch das — infolge partieller Verdampfung verdickte — Schmieröl zu einer ölig-sandigen Masse zementiert; in einem derartigen von ihnen untersuchten Rückstande haben Worral und Southcombe, neben 13,5% organischer Stoffe, 86,5% magnetischen Eisenoxyds gefunden.

Ähnlicherweise wird die Rückstandsbildung in den Gaskraftmaschinen durch den Luftstaub gefördert, worauf Loebell[2]) aufmerksam gemacht hat, indem er zeigte, daß solche Rückstände stets freie und gebundene Kieselsäure enthalten.

Schlüter[3]) fand in der Asche vieler Rückstände Sand, welcher in den Zylindern augenscheinlich aus den Gußformen stammte. Nach Spettmann[4]) wird die Rückstandsbildung in Gasomotoren auch durch den Gehalt von SO_2 und anderen Schwefelverbindungen im Brenngas begünstigt, da diese Verbindungen bei hohen Temperaturen mit ungesättigten Bestandteilen des Öles reagieren und auf diese Weise zur Bildung von harzigen Stoffen führen: in einem solchen Rückstand waren 4,9% freien und 4,3% gebundenen Schwefel gefunden worden.

Auch die Speisung des Dampfkessels mit sehr hartem Wasser kann, beim Arbeiten mit gesättigtem Dampf, infolge des Mitreißens von Wassertröpfchen und Ablagerung von Salzen im Dampfzylinder, eine Rückstandsbildung zur Folge haben, die sonst nicht eintreten würde. So z. B. habe ich bei der Untersuchung eines derartigen Rückstandes 39,36% Asche, hauptsächlich aus $CaSO_4$ und CaO bestehend, erhalten, und bei weiterer Nachforschung ergab sich, daß das Speisewasser nichts taugte, das Öl aber an der Rückstandsbildung gar keine Schuld trug[5]).

Aus allem soeben Gesagten folgt, daß man bei anormal reichlicher Rückstandsbildung vor allem seine Zusammensetzung untersuchen muß, um über die Ursache dieser unliebsamen Störung etwas aussagen zu können. Der Gehalt an Metallseifen wird darauf hinweisen, daß hier ein zu hoher Säuregrad des Öles oder die Compoundierung die Schuld trägt. Ein hoher Gehalt der Rückstandsasche an Na_2SO_4 oder Na_2CO_3 wird für schlechtes Auswaschen des Öles nach Neutralisation zeugen. Ist dagegen die Rückstandsasche reich an magnetischem Eisenoxyd oder an Sand u. dgl., oder enthält der Rückstand viel Schwefel, so wird man die Ursache der Rückstandsbildung in einem der oben erwähnten äußeren Momente suchen müssen. Bietet schließlich die Zusammensetzung des Rückstandes nichts anormales, d. h. enthält er in

[1]) Journ. of soc. chem. Ind. 1908, 308. [2]) Chemiker-Zeit. 1911, 496.
[3]) Ebenda 1913, 221. [4]) Ebenda Rep. 1916, 231.
[5]) Einen ähnlichen Fall beschreibt auch Ruperti (Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingen. 1909, 2130).

	Spezifisches Gewicht	Flammpunkt		Viskosität nach Engler			Cold-Test
		offen	nach M.-P.	20°	50°	100°	
Spindelöle:							
amerikanisches (Extra Spindle)	0,895	186°	179°	—	2,0	—	bei 0° Paraffinausscheidung
deutsches	890 bis 895	145 bis 150°	—	3,2 bis 3,7	—	—	unter — 20°
russisches, leichtes	890 „ 895	170 „ 180°	etwa 160°	etwa 7	2,0 bis 2,2	—	unter — 20°
„ schweres	895 „ 900	180 „ 195°	170 bis 180°	etwa 12,5	etwa 3	etwa 1,35	uuter — 15°
galizisches, leichtes	880 „ 885	155 „ 165°	—	3,5 bis 4,5	—	—	— 1 bis + 1°
„ schweres	900 „ 902	185 „ 195°	—	11,5 „ 12,5	—	—	— 1 bis + 1°
Maschinenöle:							
amerikanisches, Spezial red engine	942	201°	187°	—	7,9	—	— 15°
„ Amber filtered	881	229°	219°	—	9,2	—	bei 0° trübe
deutsches	915 bis 920	190 bis 195°	—	—	5 bis 5,5	—	—
russisches	905 „ 912	200 „ 220°	190 bis 200°	etwa 45	6,5 bis 7	etwa 1,7	unter — 10°
galizisches, leichtes	907 „ 911	195 „ 205°	—	—	4 bis 4,2	—	— 1 bis + 1°
„ schweres	914 „ 918	215 „ 220°	—	—	6,5 bis 7	—	—
Zylinderöle:							
amerikanisches (Valvoline AA)	888	245°	—	—	—	3,13	—
„ (Dark Special)	900	305°	—	—	35	5,0	—
„	905	350°	—	—	—	6,9	—
russisches, leichtes	912 bis 920	230 bis 250°	210 bis 225°	etwa 125	etwa 14,5	2,0 bis 2,2	—
„ Viskosin 5 (Nobel)	etwa 920	260 „ 280°	—	—	etwa 45	5 „ 6	—
„ „ 10 „	etwa 930	330 „ 340°	—	—	—	etwa 10	—
galizisches	945 bis 950	250 „ 255°	—	—	20 bis 25	2,5 bis 3,8	— 6 bis + 1°

der Asche, neben nicht magnetischem Eisenoxyd nur ganz kleine Mengen Na_2SO_4, Na_2CO_3, $CaSO_4$ u. dgl., so liegt die Ursache der Rückstandsbildung entweder in ungenügender Säurereinigung (d. h. zu hohem Gehalt des Öles an Harz- und Asphaltstoffen) oder auch (was in meiner Praxis nicht selten vorgekommen war!) in unrichtiger Schmierung.

Noch ein Umstand ist hier zu erwähnen: Rückstände, die aus verschiedenen Ölen entstehen, können sehr verschiedenen Charakter besitzen und dementsprechend für den Arbeitsgang der Maschine in verschiedenem Grade gefährlich sein. Nach Angaben Bryans[1]) sollen z. B. Öle aus paraffinischen Erdölen (des pennsylvanischen Typus) verhältnismäßig wenig zur Rückstandsbildung neigen, dafür aber sehr harte, an Metall fest haftende und daher besonders schädliche Rückstände ergeben. Dagegen bilden Schmieröle aus asphaltreichen Erdölen (des kalifornischen Typus) viel größere Mengen Rückstände, diese sind aber weich, ölig und daher wenig gefährlich.

Viel weniger intensiv als bei den einer starken Erhitzung ausgesetzten Zylinderölen sind die chemischen Veränderungen bei den Spindel-, Maschinen- und dergleichen, nur bei relativ niedrigen Temperaturen arbeitenden Ölen. Immerhin kann auch hier eine Verharzung stattfinden, die dann zu verschiedenen Betriebsstörungen führen kann. Daß diese Verharzung nicht nur durch mangelhafte Säureraffination, sondern auch durch Gegenwart von selbst sehr kleinen Mengen Alkali bzw. Seifen, also durch schlechtes Auswaschen des Öles befördert wird, läßt sich z. B. aus folgenden Versuchen von Letchford[2]) schließen: ein Spindelöldestillat gab nach 75stündigem Erhitzen bei 95 bis 98° 0,56% benzinunlöslichen Asphalts; dasselbe Destillat, nach üblicher Reinigung und gutem Auswaschen, konnte derselben Behandlung ohne jegliche Asphaltbildung ausgesetzt werden; nachdem schließlich das gereinigte Öl mit einer Spur Ätzkali versetzt wurde, betrug die Asphaltbildung nach dem gleichen Erhitzen 0,91%.

Eine andere Veränderung, die nach einer längeren Arbeit in Spindel-, Maschinen- und dergleichen Ölen auftritt, ist die Entstehung von freien Säuren und, als Folge davon, die Bildung von Seifen durch den Angriff des Lagermetalls. Auch dieser Prozeß wird, wie oben (S. 37) ausführlich auseinandergesetzt, durch Gegenwart von Alkali — also auch durch schlechtes Auswaschen der alkalischen Seifen bei der Raffination — bedeutend beschleunigt; auch Gegenwart von Feuchtigkeit ist der Säurebildung und der Einwirkung der Säuren auf das Lagermetall günstig, weshalb sich die genannten Veränderungen besonders leicht beim Schmieren von Dampfturbinen zeigen.

Um das Kapitel über Schmieröle zu schließen, will ich noch die Eigenschaften einiger typischen Öle verschiedener Provenienz in einer Tabelle zusammenfassen (s. S. 383).

---

[1]) Petroleum 11, 305. [2]) Seifensieder-Zeit. 1908. Nr. 42.

4. Paraffin[1]).

Die Eigenschaft, die bei den meisten Verwendungen des Paraffins in erster Linie in Betracht kommt, ist sein Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt. Die Bedeutung dieser Konstante ist hier um so größer, als sie nicht nur die Temperatur anzeigt, bei der eben das Paraffin schmilzt, sondern auch die Konsistenz des Paraffins bei viel niedrigeren Temperaturen bestimmt. Die niedrig (um 40° herum) schmelzenden Paraffine sind nämlich bei Zimmertemperatur viel weicher und plastischer als die über 50° schmelzenden, welch letztere zum Teil so hart sind, daß sie beim Anklopfen einen hellen Klang erzeugen. Man unterscheidet daher zwei Haupttypen von Paraffinen: Weich- und Hartparaffine, und da für viele Verwendungen (vor allem für die Kerzenindustrie, Papierimprägnierung u. a.) nur die letzteren sich gut eignen, wird der Wert eines Paraffins ceteris paribus um so höher bemessen, bei je höherer Temperatur es schmilzt[2]).

Nun ist der Schmelzpunkt bei Paraffinen, als Gemischen von vielen chemischen Körpern, kein so einfacher Begriff wie bei einem einzelnen reinen Individuum. Im letzteren Falle bedeutet der Schmelzpunkt die Temperatur, bei der einerseits — bei Wärmezufuhr — die ganze Masse des festen Körpers schmilzt, andererseits — bei Wärmeabnahme — die ganze Menge des verflüssigten Körpers erstarrt. Bei Gemischen zweier oder mehrerer Körper ist aber ein solches isothermes Schmelzen bzw. Erstarren bekanntlich nur in zwei Fällen möglich: 1. bei sogenannten eutektischen Gemischen, d. h. solchen Gemischen von ganz bestimmter Zusammensetzung, deren Bestandteile bei der betreffenden Temperatur gleichzeitig schmelzen bzw. nebeneinander Erstarren; 2. bei Gemischen isomorpher und zugleich chemisch nahe verwandter Stoffe, wobei die Komponenten beim Erstarren als isomorphe Mischungen (oder gegenseitige feste Lösungen) ausgeschieden werden. Ist aber weder das eine, noch das andere der Fall, so verliert der Begriff des Schmelzpunktes seine Eindeutigkeit, weil das Schmelzen (bzw. das Erstarren) der ganzen Masse nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern innerhalb eines mehr oder weniger weiten Intervalls vor sich geht und es nur durch Konvention bestimmt werden kann, welcher Punkt dieses Intervalls als die Schmelztemperatur zu gelten hat. So z. B. wird als Erstarrungs-(Gefrier-)punkt der Lösungen diejenige Temperatur angenommen, bei der die erste Ausscheidung des Lösungsmittels in festem Zustande stattfindet, obwohl die ganze übrige Masse der Lösung dabei noch flüssig bleibt.

Das Schmelzen und Erstarren von Paraffin nimmt nun eine eigenartige Stellung ein. Die einzelnen, das „Paraffin" bildenden Individuen gehören alle zu der normalen Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe und sind wahrscheinlich z. T. unter sich isomorph. Es ist daher möglich, daß beim Erstarren des geschmolzenenen Paraffins nicht einzelne

[1]) Literatur: R. Gregorius, Erdwachs, Paraffin und Montanwachs.

[2]) Übrigens sind für gewisse Zwecke (z. B. imprägnieren von Zündhölzern) auch Weichparaffine ganz gut geeignet.

reine Individua, sondern deren isomorphe Gemische (feste Lösungen) ausgeschieden werden. Andererseits aber ist die Zahl der chemischen Komponenten des gewöhnlichen Paraffins so groß, daß es nicht zu erwarten ist, daß sie alle gleichzeitig zu einer festen Lösung erstarren. Man wird es daher von vornherein als wahrscheinlich betrachten, daß beim Erstarren von Paraffin verschiedene feste Lösungen nacheinander zur Ausscheidung gelangen, so daß das Erstarren oder Schmelzen des Paraffins nicht bei einer bestimmten, konstant bleibenden Temperatur, sondern innerhalb eines, je nach dem Grade der Homogenität des Paraffins mehr oder weniger engen, Temperaturintervalls vor sich geht. Diese Voraussetzung wird nun durch die Erfahrung vollauf bestätigt, und man sieht sich daher gezwungen, den Begriff des Schmelz-(bzw. Erstarrungs-)punktes für das Paraffin durch irgendeine Konvention festzulegen. Am zweckmäßigsten hat sich der Vorschlag erwiesen, die Erstarrungstemperatur durch Beobachtung der Zeit-Abkühlungskurve zu bestimmen. Wenn man nämlich die Temperaturen eines geschmolzenen und in einem gut isolierten Gefäß[1]) sich selbst überlassenen Paraffins z. B. jede Minute abliest, so findet man, daß, sobald die erste Ausscheidung von festem Paraffin stattgefunden hat, die Temperatur langsamer als bis dahin abzunehmen beginnt; die Ursache davon ist das Freiwerden der latenten Schmelzwärme des erstarrenden Paraffins. Dann sieht man gewöhnlich die Temperatur während einer mehr oder weniger langen Zeit ziemlich konstant bleiben, wonach wieder ein langsames und dann ein schnelleres Abfallen der Temperatur folgt. Da nun das Stehenbleiben bzw. der langsamste Abfall der Temperatur der Erstarrung der Hauptmasse des Paraffins entspricht, so ist man übereingekommen, diese Temperatur als den Erstarrungs-(bzw. als Schmelz-)punkt des Paraffins zu bezeichnen. Es muß aber durchaus nicht vergessen werden, daß dieser Punkt nur das Erstarren (bzw. auch Schmelzen) der Hauptfraktion, nicht aber der Gesamtmasse des Paraffins angibt, daß ein Teil des Paraffins bereits oberhalb dieser Temperatur fest wird, ein anderer dagegen auch unterhalb derselben noch flüssig bleibt, und daß man, streng genommen, nur von einem Erstarrungs- bzw. Schmelzbereich, nicht aber von einem Erstarrungs- bzw. Schmelzpunkt des Paraffins sprechen kann. Bei wiederholten Bestimmungen des „Erstarrungspunktes" mit einer und derselben Paraffinschmelze kann man daher, je nach der Arbeitsweise, bis um 0,3° differierende Werte finden. Um so interessanter ist die von Graefe gemachte Erfahrung, daß der „Schmelzpunkt" einer aus Weich- und Hartparaffin hergestellten Mischung mit dem nach der gewöhnlichen arithmetischen Mischungsregel aus den Schmelzpunkten der beiden Bestandteile berechneten gut übereinstimmt.

Das Bestreben, den Schmelzpunkt des Paraffins möglichst zu erhöhen, hat einige Verfahren ins Leben gerufen, die dieses Ziel durch

[1]) Als sehr zweckmäßig hat sich der kleine, von Shukoff vorgeschlagene Apparat erwiesen, worin die Wärmeisolation mittels des Dewarschen evakuierten Hohlmantels bewirkt wird.

Zusatz verschiedener Ingredienzien zum Paraffin zu erreichen suchen. Das interessanteste dieser Verfahren ist dasjenige von Liebreich[1]). wonach das Paraffin mit einem Fettsäureamid oder Anilid versetzt wird; der Schmelzpunkt eines Weichparaffins soll z. B. nach Zusatz von 10% Stearinsäureanilid von 40 bis 42° auf etwa 70° steigen. Eine eingehende Untersuchung von Graefe[2]) hat aber gezeigt, daß die Sache nicht so einfach ist, wie man aus den Schmelzpunktbestimmungen in der Kapillare oder nach einer anderen optischen Methode schließen könnte. Wenn man nämlich den Erstarrungspunkt eines mit 10% Stearinsäureanilid versetzten Paraffins (Schmelzpunkt 50,6°) nach der Shukoffschen Methode bestimmt, so findet man zwei Haltepunkte: bei 70,4° und bei 50,6°. Der erste erklärt sich auf die Weise, daß das Anilid sich bei höheren Temperaturen in geschmolzenem Paraffin auflöst, beim Abkühlen aber sich wieder ausscheidet — und der Haltepunkt bei 70,4° entspricht eben dieser Ausscheidung des Anilids. Das Paraffin selbst bleibt dagegen auch noch weiter flüssig und erstarrt erst bei der Temperatur von 50,6°, die eben seine Erstarrungstemperatur auch in reinem Zustande ist. In der Tat könnte das Anilid den Schmelzpunkt von Paraffin nur in dem Falle erhöhen, wenn es mit ihm eine feste Lösung bilden würde; dieses ist aber nicht der Fall, da man unter Mikroskop in dem mit Anilid verschmolzenen Paraffin, nach Auswaschen des Paraffins mit Benzol, deutliche Anilidkristalle sieht; auch konnte Graefe aus einer scheinbar (nach der Kapillarmethode) bei 70° schmelzender Komposition von Weichparaffin (Schmelzpunkt 42°) und 10% Anilid schon bei 50° fast 90% Paraffin auspressen, während etwa 10% fast reinen Anilids zurückgeblieben waren. Der Umstand, daß man bei der Bestimmung in der Kapillare u. dgl. für die in Rede stehenden Kompositionen viel höhere Schmelzpunkte findet, erklärt sich dadurch, daß das Anilid bei der Schmelztemperatur des Paraffins noch fest bleibt und ein netzartiges Gemisch bildet, dessen Maschen das schmelzende Paraffin ausfüllt. Dieser Umstand erklärt auch, warum ein mit Anilid versetztes Paraffin im praktischen Gebrauche sich so verhält, wie wenn sein Schmelzpunkt tatsächlich erhöht worden wäre; denn das feste Anilidgerüst verleiht dem Paraffin einen Halt und Festigkeit noch bei einer Temperatur, bei der das Paraffin selbst bereits ganz erweichen würde. Allerdings entspricht dieser Einfluß von Anilid quantitativ bei weitem nicht dem, was man nach der scheinbaren Schmelzpunkterhöhung erwarten würde; so fand Graefe, daß Kerzen aus einem mit 10% Anilid versetzten Weichparaffin (Schmelzpunkt 42°) die Biegeprobe zwar viel besser als solche aus diesem Paraffin allein, aber etwas schlechter als Kerzen aus reinem Hartparaffin aushielten, obwohl der Schmelzpunkt des letzteren nur 53°, der scheinbare Schmelzpunkt der Komposition aber etwa 70° betrug.

Der neben dem Schmelzpunkte zweite wichtige Faktor bei der Bewertung von Paraffin ist sein Aussehen, worunter nicht nur die Farbe,

---

[1]) D.R.P. 136917. [2]) Chemiker-Zeit. 1904, 1144; 1907, 100; vgl. auch Spiegel, ebenda 1906, 1235.

sondern auch der Grad der Durchsichtigkeit zu verstehen ist. Zwei im geschmolzenen Zustande bis zum gleichen Grade entfärbte Paraffine können nämlich nach Erstarren ganz verschieden aussehen: das eine durchscheinend, in dünnen Schichten transparent, das andere opak bis milchig. Der Grund des opaken Aussehens des Paraffins liegt nach den Versuchen von Mittler und Lichtenstern[1]) in einem zu großen Ölgehalt. Sie haben z. B. beim Verschmelzen eines transparenten Paraffins (Schmelzpunkt 57°) mit verschiedenen Mengen eines raffinierten Paraffinöls folgende Resultate erhalten:

% des zugesetzten Öls:	Aussehen des Paraffins:
0,25	transparent
0,5	wenig fleckig
1	fleckig.
3	milchig.

Beim Verschmelzen desselben Paraffins mit gleichem Gewicht eines transparenten Weichparaffins vom Schmelzpunkt 42° konnte dagegen keine Veränderung der Transparenz beobachtet werden, was gegen die von verschiedenen Autoren ausgesprochene Meinung spricht, wonach der Grund des opaken Aussehens in der Zusammensetzung des Paraffins aus Kohlenwasserstoffen von sehr verschiedenen Schmelzpunkten liege. Es ist übrigens zu bemerken, daß nach Versuchen von L. Singer[2]) auch transparente Paraffine bis 3% Öl enthalten können. Ja Graefe[3]) beschreibt sogar ein glasartig durchsichtiges Braunkohleparaffin mit der hohen Jodzahl 5,77, d. h. mit einem ganz bedeutenden Gehalt an ungesättigten Verbindungen. Graefe sieht in solcher Durchsichtigkeit einen Hinweis darauf, daß diese fremden Beimengungen dem Paraffin isomorph sind und mit diesem zusammen kristallisieren; es scheint mir auch möglich, daß die ungesättigten Beimengungen nicht fest, sondern ölig und in Paraffinkristallen auf die Art von Wasser in Kristallohydraten eingeschlossen sind.

Nach Rijn van Alkemade[4]) soll die Opakheit von Paraffin auch durch Gehalt an Luft bedingt sein können, welche sich im verflüssigten Paraffin aufgelöst, dann aber, während seines Erstarrens, in Form von mikroskopisch kleinen Bläschen ausgeschieden hat. Man könne in solchem Falle die Opakheit beseitigen, wenn man das Paraffin über seinen Schmelzpunkt erhitzt und die gelöste Luft durch Durchblasen von überhitztem Wasserdampf oder mittels Vakuum vertreibt.

Schließlich hängt der Grad der Durchsichtigkeit des Paraffins auch von der Geschwindigkeit der Abkühlung bei seinem Erstarren ab: je langsamer dieses vor sich geht, um so größere Kristalle werden gebildet und um so durchsichtiger das erstarrte Paraffin. Auch durch längeres Erwärmen des Paraffins bei einer wenig unterhalb seines Schmelzpunktes liegenden Temperatur kann seine Durchsichtigkeit, infolge des Wachsens seiner Kristalle, zunehmen (vgl. weiter die Versuche Peczalskis).

---

[1]) Rev. de chem. 1906, 104. [2]) Petroleum 4, 1038. [3]) Ebenda7, 208.
[4]) D.R.P. Nr. 270723.

Der im allgemeinen höhere Reinheitsgrad der transparenten Paraffine im Vergleich zu gleich hochschmelzenden opaken hat auch größere Härte und Festigkeit der ersteren zur Folge; die durchsichtigen oder transparenten Paraffinsorten werden daher mehr als die opaken geschätzt. Unter Umständen, um dem Paraffin größere Ähnlichkeit mit Stearin zu verleihen, sucht man allerdings ihm ganz milchiges Aussehen zu geben; dies wird durch kleine Zusätze von Alkohol, Azeton, Naphtol u. dgl. zum geschmolzenen Paraffin erreicht, da diese Stoffe vom geschmolzenen Paraffin aufgenommen, beim Erstarren aber in äußerst fein verteiltem Zustande wieder ausgeschieden werden.

Eine große Bedeutung für verschiedene Verwendungen von Paraffin hat seine Beständigkeit beim Aufbewahren; manche Paraffine vergilben sehr schnell, besonders beim Belichten. Die Ursache eines leichten Vergilbens liegt hier, wie auch bei anderen Erdölprodukten, in mangelhafter Reinigung, d. h. ungenügender Ausscheidung ungesättigter Verbindungen. Welche aber von diesen Bestandteilen am schädlichsten wirken, ist noch nicht genau bekannt. Daß die Jodzahl allein hier noch nicht maßgebend ist, zeigt z. B. die Beobachtung Graefes[1]), laut welcher ein amerikanisches Erdölparaffin mit Jodzahl 1,5 und ein galizisches mit Jodzahl 0,3 im Lichte viel schneller vergilbten, als ein weiches Braunkohleparaffin mit Jodzahl über 5. Man muß daraus folgern, daß verschiedene ungesättigte Paraffinbestandteile das Vergilben in verschiedenem Maße bewirken. Aus Sommers Versuchen[2]) scheint hervorzugehen, daß die Hauptrolle hier die zur Formolitbildung befähigten Stoffe spielen. Paraffine mit Formolitzahlen nicht über 0,25 erwiesen sich als sehr lichtbeständig; in den leicht vergilbenden wurden dagegen Formolitzahlen bis 1,55 gefunden. Aus einem solchen leicht vergilbenden Paraffin hat Sommer ein Öl mit Formolitzahl 63 ausgeschieden, welches zum großen Teil in Schwefelsäure löslich war; ein Teil dieses Öles war nur mit Schwefelsäure, ein anderer mit Säure und Formalin behandelt, dann ein durchsichtiges, sehr lichtbeständiges Paraffin mit je 0,7% dieses und jenes Öles versetzt; in beiden Fällen verlor das Paraffin seine Transparenz; während aber das mit Säure und Formaldehyd behandelte Öl die Lichtbeständigkeit des mit ihm versetzten Paraffins unverändert ließ, vergilbte die zweite Paraffinprobe sehr schnell.

Die physikalischen Eigenschaften des Paraffins oder, richtiger zu sagen, verschiedener Paraffinsorten variieren in sehr weiten Grenzen, in Abhängigkeit sowohl vom Ausgangsmaterial, wie auch vom Fabrikationsgang. So z. B. ist das Erdöl von Tscheleken, welches bis unlängst als das einzige russische Erdöl zur Paraffinfabrikation diente, sehr arm an niedrigschmelzenden, weichen Paraffinen und liefert hauptsächlich Hartparaffine vom Schmelzpunkt 52 bis 56°. Andererseits ist hier auch der Gehalt an sehr hochschmelzenden Paraffinen nicht groß: beim Destillieren mit Wasserdampf eines Tschelekener Paraffins vom Schmelzpunkt 57° habe ich nur 6,6% Rückstand vom Schmelpunkt

[1]) l. c. [2]) Petroleum 7, 409.

66,8° erhalten können. Aus galizischen Erdölen dagegen lassen sich sowohl niedrigschmelzende weiche, wie auch ganz hochschmelzende harte Paraffine (Schmelzpunkt 70 bis 72° und darüber) herstellen.

Die spezifischen Gewichte der Paraffine steigen parallel ihren Schmelzpunkten. So fand Sauerlandt[1]) folgende Zahlen für eine Reihe galizischer Paraffine:

Schmelzpunkt:	Spezifisches Gewicht bei 20°:
56°	0,912
61°	0,922
67°	0,927
72°	0,935
76°	0,939
82°	0,943

Sehr hoch ist der Ausdehnungskoeffizient der festen Paraffine: nach Piotrowski[2]) 0,000842 bis 0,005108, meist 0,001114 bis 0,003492. Beim Schmelzen erleidet Paraffin sehr bedeutende Ausdehnung, nach Graefes Angaben[3]) um 11 bis 15%; und zwar ist die Ausdehnung um so größer, je höher der Schmelzpunkt des Paraffins. Ähnliche Ausdehnung findet auch beim Auflösen von Paraffin in verschiedenen Flüssigkeiten statt.

Sehr interessante Veränderungen des Volumens, bzw. des spezifischen Gewichts hat Peczalski[4]) beim andauernden Erwärmen von festem Paraffin nahe an seinem Schmelzpunkt beobachtet: das spezifische Gewicht eines Paraffins (Ursprung leider nicht angegeben) vom Schmelzpunkt 54° stieg nach 24stündigem Erwärmen bei 50° von 0,875 auf 0,900! Unter Mikroskop erwies sich, daß die Dimensionen der Paraffinkristalle nach dieser Behandlung stark zugenommen haben. Peczalski erklärt diese Zunahme durch Übergang gewisser Paraffinbestandteile aus amorphem in kristallinischen Zustand, was auch eine Zunahme des spezifischen Gewichts zur Folge hat; ebenso möglich ist es, daß hier ein Wechsel der Kristallform stattfindet. Gleichzeitig mit spezifischem Gewicht war auch (um das $1^1/_2$fache) der elektrische Widerstand des Paraffins gewachsen. An einer anderen Probe Paraffin, vom Schmelzpunkt 84° und spez. Gew. 0,925, konnte Peczalski solche Veränderungen nicht konstatieren.

Interessante Angaben über die Schmelzwärme verschiedener Paraffine finden wir in einer Arbeit von v. Kozicki und v. Pilat[5]); sie nimmt nämlich mit Schmelzpunkt ziemlich bedeutend zu:

Schmelzpunkt:	Schmelzwärme:
52,24°	38,92 Kal.
65,36°	43,83 „

Daten über Viskosität von Paraffinen in geschmolzenem Zustande besitze ich nur für zwei Produkte aus Tschelekener Erdöl, und zwar:

---

[1]) Dinglers Journ. 258.
[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 93, 596.
[3]) Rev. de chem. 1910, 3.
[4]) Cpt. rend. 1916, 162, 787.
[5]) Petroleum 14, 12.

Schmp.	Fmp. (offen)	Viskos. E bei:	53°	58°	60°	80°	100°
Nr. 1 52,1°	etwa 190°		1,60	—	1,52	1,32	1,22
Nr. 2 57,2°	„ 200°		—	1,80	1,64	1,42	1,32

Wie diese Zahlen zeigen, ist die Viskosität des geschmolzenen Paraffins sehr klein.

Was die Löslichkeit der Paraffine betrifft, so nimmt sie in allen Lösungsmitteln mit dem Schmelzpunkt ganz bedeutend ab. Die besten Lösungsmittel für Paraffin sind: Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther, aromatische Kohlenwasserstoffe; fast ganz unlöslich sind Paraffine in Methyl- und Äthylalkohol.

In der Paraffinfabrikation spielen zwei physikalische Prozesse eine wesentliche Rolle, welche sonst in der Erdölindustrie nicht vorkommen: Kristallisation und sogenanntes „Schwitzen". Es wird daher nicht unangebracht sein, diese Prozesse einer kurzen Besprechung zu unterwerfen.

Die übliche Paraffinfabrikation zerfällt in vier Hauptphasen: 1. Gewinnung durch Destillation des sogenannten Paraffinöls, d. h. derjenigen Erdölfraktionen, welche die Hauptmenge des im Erdöl vorhandenen Paraffins enthalten; 2. Auskristallisieren des Paraffins aus dem Paraffinöl; 3. Scheidung der Paraffinkristalle vom Öl mittels Filterpressen u. dgl.; 4. Schwitzprozeß. Das Wesen des letzteren besteht im folgenden. Die in den Filterpressen abgeschiedene Rohparaffinmasse, sogenannter „Gatsch", enthält stets noch bedeutende Mengen Öl in sich eingeschlossen, welches sich weiter nicht oder nur schwer auspressen läßt. Außerdem besteht solcher Gatsch aus Paraffinen von sehr verschiedenen Schmelzpunkten und Härtegraden. Der Schwitzprozeß hat nun zum Zweck einerseits eine möglichst vollständige Abscheidung von Öl, andererseits Trennung der niedrig- und hochschmelzenden Paraffine voneinander. Es gibt verschiedene Ausführungsformen des Schwitzprozesses, auf welche einzugehen nicht im Plane dieses Buches liegt. In allen Fällen wird die geschmolzene und dann wieder zum Erstarren gebrachte Paraffinmasse einem andauernden Erwärmen bei Temperaturen unterworfen, welche nur wenig unterhalb der mittleren Schmelztemperatur der Masse im gegebenen Moment liegen. Die niedrigschmelzenden Paraffine beginnen zuerst zu schmelzen und sickern, zusammen mit dem Öl, zwischen den Kristallen der höherschmelzenden Paraffine aus.

Die Leichtigkeit und der gute Erfolg sowohl der Preßfiltration, wie des Schwitzprozesses hängen wesentlich ab vom Charakter der Kristallisation des Paraffins: möglichst große Kristalle beschleunigen natürlich beide Prozesse. Über den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Kristallisation von Paraffin läßt sich nun folgendes sagen[1]). Vor allem kommt hier sowohl die Natur des Paraffins selbst, wie auch die des Öles in Betracht: unter sonst gleichen Bedingungen kristallisieren hochschmelzende Paraffine in kleineren Kristallen aus, als die niedrigschmelzenden, und in viskosen Ölen kommen kleinere Kristalle, als in den dünnflüssigen, zur Ausbildung. Da ein viskoses Öl auch die Filtration erschwert und beim Schwitzen zu langsam aus-

[1]) Vgl. auch Fuchs: Petroleum 14, 1281.

sickert, so sucht man die Destillation von Paraffinölen so zu leiten, daß das Öl nicht allzu große Viskosität besitze. Ein gewisser Grad der Zersetzung ist daher dabei stets erwünscht; bei allzu vorsichtig, d. h. ohne jegliche Zersetzung geleiteter Destillation werden gewöhnlich Paraffinöle erhalten, welche zu vaselinartigen, nicht filtrierbaren Massen erstarren.

Neben Viskosität übt auch der Reinheitsgrad des Paraffinöls einen Einfluß auf den Kristallisationscharakter von Paraffin aus. Mechanische Verunreinigung durch Staub u. dgl. ist schädlich, indem die Staubteilchen als Kristallisationszentra fungieren und dadurch zur Herausbildung sehr zahlreicher, dafür aber kleiner Kriställchen führen. Aber auch chemische Verunreinigung durch Harz- und Asphaltstoffe ist der Bildung von größeren Paraffinkristallen hinderlich, wie auch sonst im allgemeinen die Gegenwart von kolloiden Stoffen das Heranwachsen von großen Kristallen unmöglich macht: die Kolloide werden an den Oberflächen der sich bildenden Kriställchen adsorbiert und stören dadurch das weitere freie Spiel der Kristallisationskraft.

Daß Paraffin, der allgemeinen Regel der Kristallisation folgend, um so größere Kristalle bilden muß, je langsamer die Kristallisation, d. h. die Abkühlung des Öles vor sich geht, ist a priori zu erwarten und wird auch durch die Praxis bestätigt. Nicht weniger groß ist die Bedeutung eines anderen Faktors — der Bewegung des Paraffinöls während der Kristallisation. Beim Kristallisieren von Salzen aus wässrigen Lösungen, wo die Diffusion der Salzmoleküle, dank der kleinen inneren Reibung, auch ohne Bewegung der Lösung schnell genug ist, beläßt man gewöhnlich die Flüssigkeit, zwecks Erzielung von möglichst großen Kristallen, in Ruhe. Dort aber, wo die Flüssigkeit zähe ist, führt die Kristallisation in Ruhe leicht zur Ausbildung zahlreicher kleiner Kristalle, da die Diffusion der Moleküle zur Oberfläche der sich bereits gebildeten Kristallkeime langsamer als das Heranbilden neuer Keime vor sich geht. In solchen Fällen begünstigt eine langsame Bewegung das Wachsen der Kristalle, indem sie ihnen stets neue Moleküle zuführt. Auch ist bei zähen Lösungen eine Bewegung nötig, um die Abkühlung der ganzen Masse der Flüssigkeit möglichst gleichmäßig zu gestalten. Aus diesen Betrachtungen folgt, daß die für die gute Kristallisation günstigste Bewegung sowohl von der Natur des kristallisierenden Stoffes, wie von der Viskosität der Lösung abhängt, und daher für jeden einzelnen Fall am besten durch eigene Versuche festgestellt werden muß[1]).

Neben der Größe der Paraffinkristalle spielt auch ihre Form eine sehr große Rolle für den Prozeß des Pressens und besonders für den Schwitzprozeß. Zarte, schuppenförmige Kristalle, selbst wenn sie groß

[1]) Oppl nimmt an (D.R.P. Nr. 237785 auf den Namen Triester Mineralölraffinerie), daß für eine gute Kristallisation von Paraffin eine schwache Bewegung am günstigsten ist, die zur gleichmäßigen Abkühlung der ganzen Masse eben ausreicht. Die Paraffinkristalle setzen sich dabei im unteren Teil des Kristallisators ab, auf einem Siebboden, durch welche dann das Öl abgelassen werden kann.

sind, verkleben leicht untereinander; indem sie sich in den Schwitzapparaten horizontal aufeinander lagern, lassen sie keine vertikalen Gänge zwischen sich, durch welche das Öl und die verflüssigten Weichparaffine leicht durchsickern könnten, wodurch natürlich ein gutes Schwitzen unmöglich wird[1]). Sehr interessant und wichtig ist daher die von Nitsch und Winterstein[2]) mitgeteilte Tatsache, daß hochschmelzende Paraffine, die an und für sich zu schuppenförmigen Kristallen erstarren, in Nadeln kristallisieren können, wenn ihnen niedrigschmelzende Paraffine zugesetzt worden waren; solche Paraffinnadeln können nach Pyhälä eine Länge von 15 bis 20 mm, bei einem Durchmesser von 0,5 bis 1 mm erreichen. Nitsch und Winterstein empfehlen daher, solche Gatsche, die an und für sich an Weichparaffinen zu arm sind, vor dem Schwitzen mit entsprechenden Mengen des Ablaufes von der vorhergehenden Schwitzoperation zu versetzen[3]).

In letzter Zeit ist eine Reihe Vorschläge gemacht worden[4]), die sich das Ziel setzen, Paraffin, ohne vorhergehende Destillation, direkt aus paraffinhaltigen Rückständen auszuscheiden. Es werden dazu diese Produkte in Tetrachlorkohlenstoff, Essigsäure, Essigester u. dgl., oder in Gemischen dieser Flüssigkeiten mit Benzin gelöst; die genannten Reagenzien sollen die Ausscheidung von Paraffin beim Abkühlen in solch kristallinischer Form begünstigen, die seine weitere Trennung vom Öl in Filterpressen oder Zentrifugen ermögliche. Das auf diese Weise zu erhaltende Paraffin steht dem Zeresin sehr nahe: besitzt, wie dieses, einen hohen Schmelzpunkt (70° und darüber), amorphes Aussehen usw.

5. Vaseline.

Vaseline sind salbenartige, gewöhnlich bei 35 bis 40° schmelzende Gemische von festen Paraffinkohlenwasserstoffen und Mineralölen. Nach der Herstellungsweise unterscheidet man natürliche und künstliche, nach dem Verwendungszweck pharmazeutische und technische Vaseline. Die natürlichen Vaseline werden aus paraffinhaltigen Erdölen selbst gewonnen und stellen bis zur bestimmten Konsistenz eingedickte und entsprechend gereinigte Rückstände vor. Die Kunstvaseline erhält man durch Verschmelzen von Paraffin oder Zeresin mit entsprechend gereinigten Mineralölen.

Die wichtigsten Anforderungen, die an Vaseline gestellt werden, betreffen ihre Konsistenz (für pharmazeutische Vaseline ist auch ein hoher Raffinationsgrad von wesentlicher Bedeutung, worüber aber weiter

---

[1]) Pyhälä; Petroleum 4, 1396. [2]) Petroleum 9, Nr. 22ff.

[3]) Das Kristallisieren von hochschmelzenden Paraffinen in Nadelform kann, nach Nitsch und Winterstein (l. c.), auch auf folgende, von ihnen als „Spritzverfahren" bezeichnete Arbeitsweise erzielt werden. Der geschmolzene und auf 20° über seinen Schmelzpunkt erwärmte Paraffingatsch wird aus einer Düse ins Wasser eingespritzt, dessen Temperatur bei 12° unterhalb des Schmelzpunktes des Gatsches gehalten wird; die Paraffintropfen erstarren dabei zu Aggregaten von nadelförmigen Kristallen, zwischen welchen das Öl leicht aussickert. Auf diese Weise gelang es z. B., einen Gatsch vom Schmelzpunkt 35° in bei 18° erstarrendes Öl und eine Paraffinmasse vom Schmelzpunkt 42° zu scheiden.

[4]) Tanne und Oberlaender: D.R.P. 217187, 226136, 227339, 236050, 238989; Landsberg und Wolter: D.R.P. 241528.

nichts Besonderes zu sagen ist). Ein gutes Vaselin muß ganz homogen, transparent und nicht körnig aussehen, sich leicht in Faden ziehen lassen, bei längerem Aufbewahren, selbst in mäßiger Wärme, kein Öl ausscheiden; beim Zerreiben zwischen den Fingern muß es nicht dünnflüssig werden, sondern eine gewisse „Fettigkeit" und „Schlüpfrigkeit" behalten. Im allgemeinen findet man alle diese Eigenschaften bei natürlichen Vaselinen, während sie den künstlichen fehlen. Man pflegt zur Erklärung solcher Verschiedenheit beider Vaselinarten anzunehmen, daß die festen Paraffinkohlenwasserstoffe der Naturvaseline in amorphem, in Kunstvaselinen dagegen in kristallinischem Zustande enthalten seien. Ich habe schon oben (S. 219) Gelegenheit gehabt, diese Auffassung als unrichtig zu bezeichnen. Hier will ich nur noch drei mikrophotographische (im polarisierten Lichte mit gekreuzten Nikols gemachte) Aufnahmen (Taf. IV) reproduzieren, die, wie ich glaube, besonders überzeugend dafür sprechen, daß die Verschiedenheit der Konsistenz der Natur- und Kunstvaseline nur durch die Verschiedenheit ihrer öligen Anteile und — als Folge davon — verschiedenartige Kristallausbildung, nicht aber durch Umwandlung des amorphen Protoparaffins in das kristallinische Pyroparaffin bedingt wird. Die Aufnahme 24 zeigt ein Naturvaselin; die Aufnahme 26 ein Kunstvaselin aus Paraffin und einem gereinigten Zylinderöl hergestellt; die Aufnahme 25 ebenfalls ein Kunstvaselin, und zwar mit derselben Proportion desselben Paraffins erhalten; der ölige Anteil bestand aber in diesem Falle nicht aus einem Destillat, sondern aus einem entsprechend eingedickten, asphaltreichen Rohöl. Dieses zweite Kunstvaselin war nicht nur in seinem mikroskopischen Bilde dem natürlichen ähnlich, sondern sah auch ganz homogen aus und ließ sich in Faden ziehen, während das mit Zylinderöl hergestellte ein körniges Aussehen hatte und keinen Faden gab[1]).

Man sieht somit, daß verschiedene Kunstvaseline sehr verschiedene Konsistenz haben können. Die aus Zeresin und zähen Ölen hergestellten sind homogener und kommen den natürlichen näher als die aus Paraffin und dünnflüssigeren Ölen erhaltenen. Da aber die ersteren bedeutend teurer zu stehen kommen, so sind die künstlichen Vaseline

[1]) Die Kristallinität des Paraffins in Naturvaselinen kann, ohne Benutzung vom polarisierten Licht, leicht übersehen werden, nicht nur infolge der Winzigkeit und Zartheit der Paraffinkristalle, sondern auch, weil der Unterschied der Lichtbrechungskoeffizienten von Paraffin und Öl klein ist. Der letztere Umstand erklärt es z. B., wieso Herr (Bakuer Trudi 1910, Nr. 7) bei der Untersuchung eines amerikanischen Vaselins unter Mikroskop mit gewöhnlichem Licht dasselbe als amorph befunden hat, während er nach Zusatz von Amylalkohol (dessen Lichtbrechung diejenige von Paraffin bedeutend übertrifft) Paraffinkristalle beobachten konnte; Herr hat aber aus dieser Beobachtung den irrigen Schluß gezogen, daß die festen Paraffine im Naturvaselin im kolloiden Zustande gelöst enthalten sind und erst durch Alkohol kristallinisch gefällt werden. Ich habe Naturvaseline verschiedensten Ursprungs (amerikanische „Wilbourine" und „Cheseborough", russische aus Tschelekener, Grosny- und Ssurachany-Erdölen, galizische und rumänische) unter Mikroskop untersucht und habe, bei Benutzung vom polarisierten Licht, in allen Proben zahlreiche Kristalle gefunden. Damit will ich natürlich nicht geleugnet haben, daß ein Teil des im Vaselin enthaltenen Paraffins sich darin im gelösten Zustand befindet; derjenige Teil aber, der nicht gelöst bleibt, ist stets deutlich kristallinisch.

des Handels meist von den natürlichen sehr verschieden und schon auf den ersten Blick leicht zu erkennen.

Aber auch bei Naturvaselinen ist die Konsistenz nicht bei allen die gleiche, und z. B. sind die amerikanischen homogener und glänzender, geben auch bessere Fäden als die russischen. Worin die Ursache dieses Unterschieds liegt, ist schwer zu sagen. Während die Inhomogenität der künstlichen Vaseline, im Gegensatz zu den natürlichen, einer viel stärkeren Ausbildung der Paraffinkristalle zugeschrieben werden muß, scheint dieses Moment hier abzufallen. Denn obwohl die mikroskopischen Bilder der amerikanischen und russischen Naturvaseline etwas verschieden aussehen (indem nur in den letzteren sternförmige Kristallverfilzungen vorkommen), sind die Paraffinkristalle in diesen und jenen gleich fein und zart. Um die Eventualität zu prüfen, ob nicht das amerikanische Vaselin seine „amorphere" Konsistenz einem Gehalt an wachsartigen Stoffen verdanke, ließ ich die Verseifungszahlen eines amerikanischen und eines russischen Vaselins bestimmen, wobei aber wesentlich derselbe Wert — 0,1 mg KOH pro 1 g — gefunden wurde. Sehr verschieden erwiesen sich dagegen die Jodzahlen: 3,5 beim amerikanischen und nur 0,55 beim russischen; dies spricht dafür, daß die Verschiedenheit der Konsistenz durch die öligen Bestandteile der Vaseline bedingt wird.

Neben verschiedener Konsistenz sieht man gewöhnlich einen wesentlichen Unterschied zwischen natürlichen und künstlichen Vaselinen in ihrem Verhalten beim Schmelzen, worauf zuerst Engler und Böhm[1]) hingewiesen haben. Künstliches Vaselin soll nämlich beim Erwärmen plötzlicher aus der breiigen in die flüssige Form übergehen und vor der Verflüssigung bedeutend dickere, nach der Verflüssigung dünnere Konsistenz als Naturvaselin haben. Zur Bekräftigung dieser Ansicht wird gewöhnlich folgende kleine Tabelle von Engler und Böhm zitiert:

Viskosität bei	45°	50°	80°	100°
Natürliches amerikanisches Vaselin	4,8	3,7	2,1	1,6
Künstliches Vaselin	läuft nicht aus	läuft nicht aus	1,5	1,2

Demgegenüber muß aber folgendes bemerkt werden. Erstens braucht nicht jedes künstliche Vaselin nach dem Schmelzen dünnflüssiger als ein Naturvaselin zu werden, sondern hängt sein Flüssigkeitsgrad natürlich von der Zähigkeit des zu seiner Herstellung genommenen Mineralöls ab. Zweitens sind verschiedene Naturvaseline auch in ihrem Verhalten beim Schmelzen sehr verschieden, und das russische z. B. steht in dieser Beziehung den künstlichen näher als den amerikanischen Naturvaselinen, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

	Schmelzp. nach Ubbelohde	bei 40°	Viskosität nach Engler 41°	45°	60°	80°	100°
Amerikanisches natürliches Vaselin	36°	Läuft nur tropfenweise aus	31,5	11,4	5,14	2,94	2,07
Russisches natürliches Vaselin	39°	Läuft nur tropfenweise aus	30,5	8,12	3,56	2,20	1,72
Künstliches Vaselin Nr. 1	39°		40,0	7,00	3,84	2,24	1,66
Künstliches Vaselin Nr. 2	39°		50,7	25,7	11,0	5,02	2,76

[1]) Dinglers Journ. 262, 469 und 524.

Man sieht somit, daß beim amerikanischen Naturvaselin zwischen dem nach Ubbelohde bestimmten Tropfpunkt und dem Beginn des eigentlichen Flüssigwerdens ein Intervall von 5°, beim russischen Naturvaselin ein solcher von nur 2° vorhanden ist, während die künstlichen Vaseline bereits 1° oberhalb ihres Tropfpunktes aus dem Englerschen Apparat ziemlich frei ausfließen.

Der Gehalt der Naturvaseline an festen Paraffinkohlenwasserstoffen ist nicht hoch. Durch Auflösen in Äther und Fällen mit Äthylalkohol haben Engler und Böhm ein galizisches Naturvaselin (vom Schmelzpunkt 30/31°) in einen festen, bei 40° schmelzenden Teil und ein bei — 10° noch ganz flüssiges Öl zerlegt[1]). Die Ausbeute am ersteren betrug 40,8%; da aber in diesem festen Anteile nur 13,73 bis 13,85% Wasserstoff gefunden wurden, während z. B. dem Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{42}$ 14,9% H entsprechen, so muß darin, neben festen Paraffinkohlenwasserstoffen, noch sehr viel Öl enthalten gewesen sein. Bei der Bestimmung (nach Zaloziecki, des Paraffingehaltes in schnell überdestillierten Vaselinen habe ich dagegen in russischem Naturvaselin nicht mehr als 12,6% in amerikanischem nur 9,6% Paraffin (Schmelzpunkt etwa 55°) gefunden.

Größeren Gehalt fand (auf der Vaselinfabrik der Gebr. Nobel) Letschford, als er, ohne Vaseline zu destillieren, dieselben mit 4 Teilen Kerosin verdünnte und dann das Paraffin mit Amyl-Äthylalkohol nach Zaloliecki fällte:

	% des Paraffins		Schmelzpunkt	
	I	II	I	II
Tschelekener Vaselin . .	14,10	19,95	54,2°	54,4°
Cheseborough	12,03	12,21	54,8°	53,2°
Wilbourine	15,18	15,22	57,2°	56,6°

Schließlich noch einige Worte über die Oxydationsfähigkeit der natürlichen und künstlichen Vaseline. Sowohl Fresenius, wie später auch Engler und Böhm haben gefunden, daß Naturvaseline, besonders bei hohen Temperaturen, bedeutend mehr Sauerstoff als die künstlichen absorbieren und dabei dementsprechend auch stärker sauer werden. Dieser Unterschied rührt wohl daher, daß man sich zur Herstellung von Kunstvaselinen gewöhnlich der weniger viskosen Öle bedient, während in Naturvaselinen auch die höchstmolekularen, d. h. leichter oxydierbaren Öle enthalten sind. Praktisch ist übrigens die leichtere Oxydationsfähigkeit der Naturvaseline von gar keiner Bedeutung, da sie nur bei höheren Temperaturen, bzw. im direkten Sonnenlichte einen merkbaren Grad erreicht.

[1]) Da das spezifische Gewicht des festen Anteils 0,8836, des Öles 0,8809, des ursprünglichen Vaselins aber nur 0,8786 betrug, und das Auflösen von Paraffin, wie auch das Schmelzen, von einer starken Volumzunahme begleitet wird, so muß ein bedeutender Teil der Paraffinkohlenwasserstoffe im Vaselin in gelöstem Zustande enthalten sein; bei der Behandlung mit Ätheralkohol hat nicht nur eine Scheidung des festen von dem öligen Teile, sondern auch eine Ausfällung des im Öl gelösten Paraffins stattgefunden.

Sachverzeichnis.

Abfallaugen 326ff.
Abfallsäure 319ff.
Adsorption 97, 112, 337ff., 369, 371.
Ätherschwefelsäure 274, 280.
Äthylalkohol 309, 331.
Äthylazetat 335.
Aldehyde 100.
Alkohole 100.
Aluminiumbromid 63.
Aluminiumchlorid 63ff.
Aluminiumnitrat 54.
Ammoniumsalze 105.
Amylalkohol 332.
Aromatische Kohlenwasserstoffe 5, 23ff, 51, 231, 246ff.
Asche 105, 314, 365, 382.
Asphalt, künstlicher 43, 320, 322.
Asphaltisierung 70, 379.
Asphaltogensäuren 38.
Asphaltstoffe 92ff., 277, 314, 375.
Ausdehnungskoeffizient 145.
Ausflockung 162.
Auswählende Löslichkeit 329ff.
Autoxydation 48ff.
Azeton 335.
Azetylenkohlenwasserstoffe 28.
Azetylzahl 100.

Bakterien 5, 36.
Benzin 109, 245, 335, 355ff.
Bleioxyd 328.
Bohrwasser 106.
Braunstein und Schwefelsäure 51.
Butadienkohlenwasserstoffe 233, 237.

Chemische Prozesse bei der Destillation 211ff.
Chinolinderivate 103.
Chlorierung 31.
Chlorkalk 51.
Cholesterin 137.
Chromylchlorid 52.
Cold-Test 161.
Compoundierung der Schmieröle 370, 373, 377, 380.

Daltonsches Gesetz 196, 208.
Dampfdestillation 195ff.
Dampfspannung 150.
Daysches Phänomen 347ff.
Dehydrogenisation 31, 43, 53, 233.
Dephlegmator 269.
Destillation mit Benzindampf 268.
—, chemische Prozesse bei der 211ff.
—, destruktive 220ff.
—, doppelte 269.
—, Druck- 225ff.
—, fraktionierte 151, 254ff.
— mit inerten Gasen 208.
—, Kalt- 202.
—, raffinierende 248.
—, Vakuum- 202ff.
— mit Wasserdampf 195ff.
Dielektrizitätskonstante 139.
Diffusion 163, 209.
Dinaphthene 22.
Druckdestillation 225ff., 237.
Dühringsche Formel 204.
Dunkle Entladungen 36, 71.
Durchschlagsfestigkeit, elektrische 139.

Edeleanu-Prozeß 333.
Elektrische Erregbarkeit 141.
— Leitfähigkeit 140.
Elektrolyse von Abfallaugen 326.
Elementare Zusammensetzung 10.
Emulsionen 126ff., 192ff., 298ff., 327.
Englergrade 115.
Entfärbungspulver 346.
Entladungen, stille 36, 71.
Entscheinungsmittel 133.
Entschwefelung 248, 328.
Entwässerung der Erdöle 192ff.
Entzündungspunkt 160.
Erdölemulsionen 192ff.
Erdölentstehung 181ff.
Erdölgas 107ff.
Erdölsäuren 77.
Erdölsynthesen, anorganische 181ff.
—, organische 184ff.
Erstarrung 161, 167ff., 385ff.
Esterzahl 98.
Explosive Gemische 155.

Farbe 132, 311.
Fettsäuren aus Kohlenwasserstoffen 32, 39ff., 51.
Flammpunkt 155ff., 312, 361, 378.
Floridin 343.

Fluoreszenz 75, 132.
Formolitreaktion 66ff.
Fraktionierte Destillation 151, 254ff.
Fraktionierung auf kaltem Wege 6, 330ff.
Friedel-Crafftsche Reaktion 65.

Gase bei der Destillation 213.
Gasmotorenöle 378.
Gefrierpunkt 161, 167ff., 385ff.
Gewachsene Tonerde 346.
Grenzkohlenwasserstoffe 11.

Haloide 26, 30.
Harzstoffe 92ff., 277, 314, 375.
Hatschettin 17.
Heizwert 147.
Helium 109.
Hydrolyse 297ff., 327.
Hydrosilikate 343.
Hypochlorit 328.

Induktion, chemische 29.
—, photochemische 73.
Innere Reibung 114.
Isoparaffine 12, 17.
Isopren 31, 233, 237.
Jodzahl 26, 30, 215, 314.

Kalkreinigung 310.
Kaltdampfdestillation 202.
Kapillaritätskonstante 360, 367.
Karbonisationskonstante 138.
Karbüre 364.
Katalytische Wirkungen 35, 40, 47, 69, 239.
Kataphorese 163.
Ketone 100, 319.
Klebrigkeit der Schmieröle 371ff.
Koks 100, 104, 224.
Koksbildung 381.
Kolloide Eigenschaften 161ff.
Kolloide Metallösungen 174, 354.
Kompressorenöle 46.
Konstant siedende Gemische 8.
Kontakt 325.
Konzentration der Öle 270.
Krakingprozeß 214ff., 312.
Kristallisation von Paraffin 391.

Leitfähigkeit, elektrische 140.
Leken 17.
Leuchtöle 358ff.
Lichtbrechung 133.
Lichtwirkung 33, 73, 293.
Löslichkeit 170ff.
Luftoxydation 33ff.

Migration der Erdöle 190.
Mineralische Bestandteile 105.
Molekulargröße 11.

Naphtalin 25.
Naphthene 18ff., 31.
Naphthenparaffine 23.
Naphthensäuren 77ff.
Naphthenseifen 327.
Natronabfälle 326.
Nitrierung 53ff.
Nitroprodukte 24, 59.

Oberflächenspannung 123ff.
Olefine 4, 25, 233.
Optische Aktivität 134, 188.
Osmose 163.
Oxydation 32ff.
Ozokerit 14, 17.
Ozonide 48ff.

Paraffin 12ff., 39, 165, 218, 385ff.
Paraffinsäure 56.
Pech 217.
Permanganat 51.
Petroleumkoks 100, 104, 224.
Petrozen 223.
Phenole 99.
Poise 115.
Polymerisation 68ff., 216, 223, 228, 275, 289, 313, 376.
Polymethylene 18ff.
Polynaphthene 22, 38.
Protoparaffin 15, 218.
Protopetroleum 190.
Pyridinverbindungen 104.
Pyrogene Zersetzung 229ff.
Pyroparaffin 15, 218.

Quecksilber-Doppelverbindungen 4, 27.

Radioaktivität 173.
Rakusinsches Phänomen 138.
Rauchende Schwefelsäure 272, 288.
Reduzierte Schmieröle 270.
Refraktion, spezifische 134.
Regeneration von Adsorbentien 353.
— — Schwefelsäure 319, 321.
Reibung, innere 114ff.
— in Maschinen 366.
Rektifikation 254ff.
Resinol 43.
Rhigolen 355.

Salpetersäure 53ff.
Sauerstoffverbindungen 76ff.
Säureteer 296, 318ff.

Schmelzpunkt 313, 385.
Schmierergiebigkeit 373.
Schmieröle 365ff.
Schmierung, Theorie der 366ff.
Schwefel, Einwirkung von 60.
Schwefelgehalt der Erdöle 100.
— — Leuchtöle 365.
Schwefelkohlenstoff 103.
Schwefelsaureanhydrid 289.
Schwefelsäure, regenerierte 320.
Schwefelsäurereinigung 270ff.
Schwefelsäureteer 274.
Schwefelverbindungen 100.
Schwefligsäure 333.
Schwitzprozeß 391.
Sebonapht 215.
Sekundäres Destillat 269.
Selbstentzündung 46.
Selen 294.
Sieden 150, 198.
S-Öle 62.
Spezifisches Gewicht 7, 110, 311.
Spezifische Wärme 192.
Stickstoffdioxyd 51.
Stickstoffverbindungen 103.
Stockpunkt 161, 313.
Sulfosäure 272, 322ff.

Terpene 28.
Theorie der Maschinenschmierung 366ff.
Thiole 62.
Thiophene 102.
Thumenolkörper 323.
Transformatorenöle 36, 139.
Trübung der Öle 315.
Turbinenöle 375.

Ultramikroskopie 162, 165.
Ultraviolette Strahlen 74, 183.
Ungesättigte Verbindungen 25.

Vakuumdestillation 202ff.
Vaseline 393ff.
Verbrennungswärme 147.
Verdampfbarkeit 153, 378.
Verdampfungswärme 144.
Verluste bei der Raffination 316.
Verseifungszahl 98, 395.
Verwertung der alkalischen Raffinationsabfälle 426ff.
— — sauren Raffinationsabfälle 318ff.
Verwitterung 153.
Viskosität 144ff., 167, 313, 358, 377, 395.
Voltole 72, 120, 370.
Vorlaugen 309.
Vorreinigung 276.
Vorwärmung des Erdöls 250.

Wachsartige Stoffe 99.
Wärme, latente 144.
—, spezifische 142.
Wärmeausdehnung 145.
Wärmeausnützung 250ff.
Wärmeleitfähigkeit 147.
Wasser 106, 171.

Zähigkeit 114ff., 167, 313, 358, 377, 395.
Zentrifugieren 164, 192.
Zeresin 17.
Zersetzung bei der Destillation 212ff.
Zersetzungsgase 213.
Zersetzungsöle 213.
Zylinderöle 377.

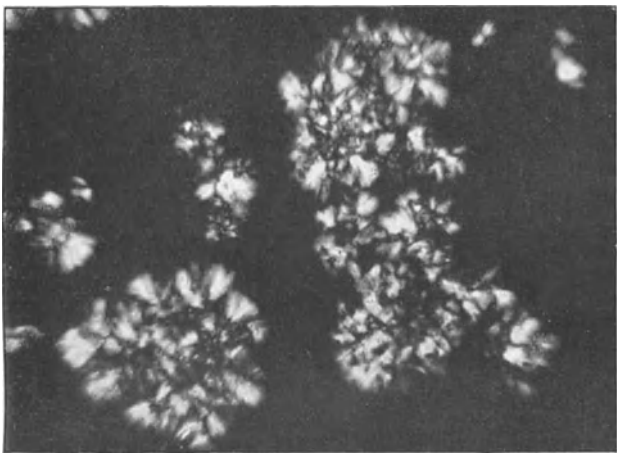


Abb. 14. Rohöl von Tscheleken.
Polaris. Licht. Vergr. ca. 250.

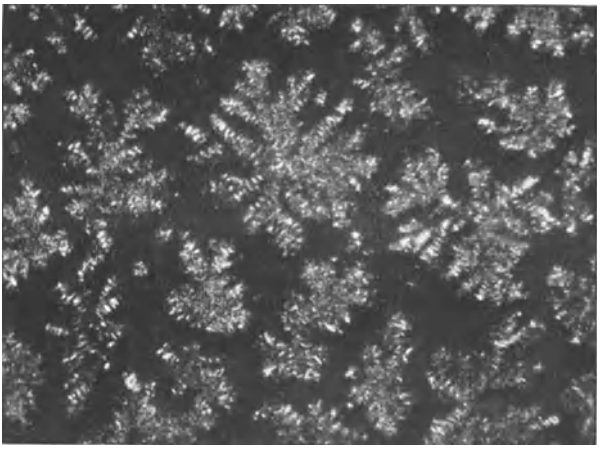


Abb. 15. Ölgoudron aus Bakuschem Rohöl.
Polaris. Licht. Vergr. ca. 250.



Abb. 16. Russisches Naturvaselin.
Gew. Licht. Vergr. ca. 200.



Abb. 17. Destillat des russ. Vaselins.
Gew. Licht. Vergr. ca. 200.

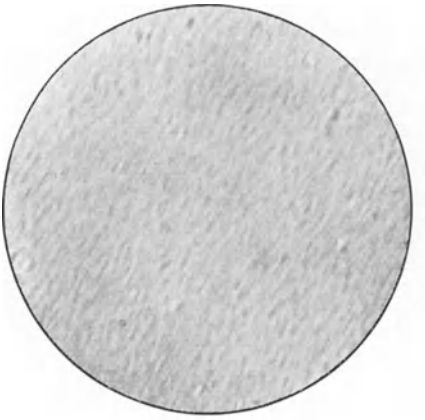


Abb. 18. Konzentrat des russ. Vaselins.
Gew. Licht. Vergr. ca. 200.

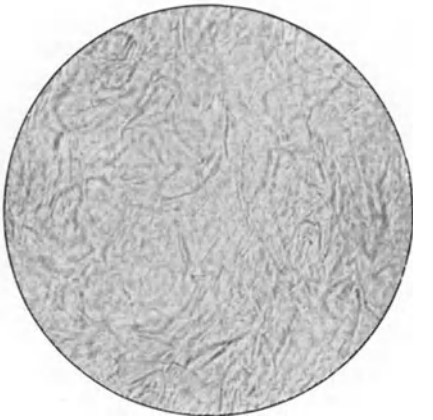


Abb. 19. Konzentrat und Destillat.
Gew. Licht. Vergr. ca. 200.

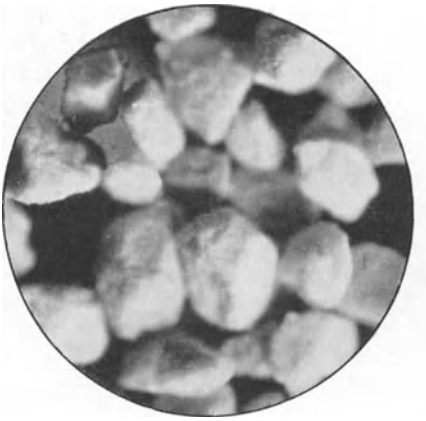


Abb. 20. Floridin, grobgemahlen.
Gew. Licht. Vergr. ca. 40.

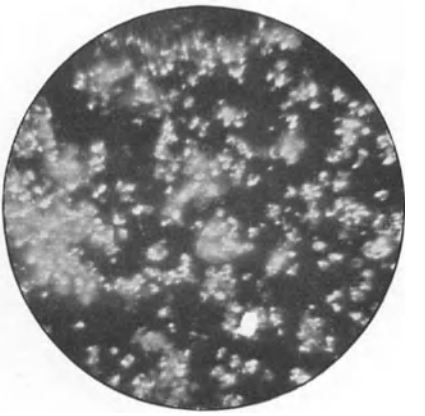


Abb. 21. Gefälltes Kalziumkarbonat.
Polaris. Licht. Vergr. ca. 250.



Abb. 22. Floridin, feingemahlen.
Gew. Licht. Vergr. ca. 250.



Abb. 23. Floridin, feingemahlen.
Gew. Licht. Vergr. ca. 250.

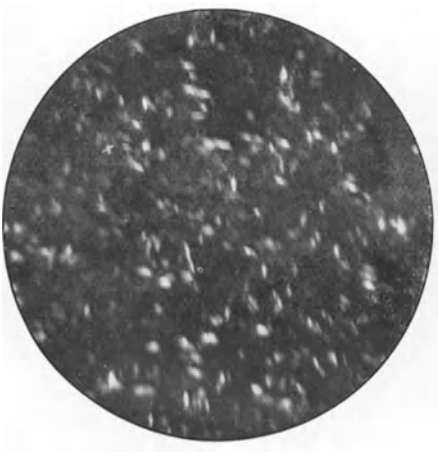


Abb. 24. Spezielles Kunstvaselin.
Polaris. Licht. Vergr. ca. 250.

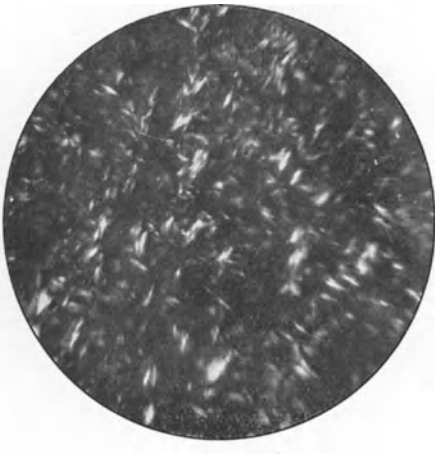


Abb. 25. Russisches Naturvaselin.
Polaris. Licht. Vergr. ca. 250.

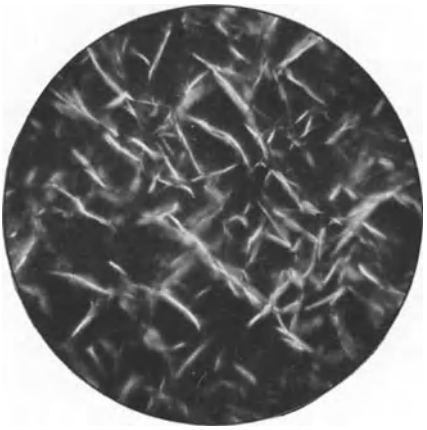


Abb. 26. Kunstvaselin.
Polaris. Licht. Vergr. ca. 50.

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Anleitung zur Verarbeitung der Naphtha und ihrer Produkte. Von **N. A. Kwjatkowsky,** Chemiker und Ingenieur in Moskau. Autorisierte und erweiterte deutsche Ausgabe von M. A. Rakusin, Chemiker und Ingenieur in Moskau, Sachverständigem für Naphtha, Öle und deren Verarbeitung. Mit 13 Textfiguren. (XII und 145 Seiten.) 1904.
Gebunden 4 Goldmark / Gebunden 0,95 Dollar

Die Naphthensäuren. Von Dr. **J. Budowski.** Mit 5 Abbildungen. (VI u. 116 S.) 1922. 4 Goldmark / 0,95 Dollar

Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, sowie der ihnen verwandten Stoffe. Von Professor Dr. **D. Holde,** Geh. Regierungsrat, Dozent an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg. Sechste Auflage.
In Vorbereitung

Benzin, Benzinersatzstoffe und Mineralschmiermittel, ihre Untersuchung, Beurteilung und Verwendung. Von Dr. **J. Formánek,** Professor an der Technischen Hochschule in Prag. Mit 18 Textfiguren. (VII u. 259 S.) 1918. 9 Goldmark / 2,15 Dollar

Die flüssigen Brennstoffe, ihre Gewinnung, Eigenschaften und Untersuchung. Von **L. Schmitz.** Dritte, neubearbeitete und erweiterte Auflage von Dipl.-Ing. Dr. I. Follmann. Mit 59 Abbildungen im Text. (VII und 208 Seiten.) 1923. Gebunden 7,50 Goldmark / Gebunden 1,80 Dollar

Die wirtschaftliche Bedeutung der flüssigen Treibstoffe. Von Dr. **Peter Reichenheim.** Mit einer Kurve. (85 Seiten.) 1922.
2,40 Goldmark / 0,60 Dollar

Die Treibmittel der Kraftfahrzeuge. Von **Ed. Donath** und **A. Gröger,** Professoren an der Deutschen Franz Joseph-Technischen Hochschule in Brünn. Mit 7 Textfiguren. (V und 171 Seiten.) 1917. 6,60 Goldmark / 1,60 Dollar

Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Fünfte, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Unter Mitwirkung von Fachgelehrten herausgegeben von Dr. **Walter A. Roth,** Professor an der Technischen Hochschule in Braunschweig, und Dr. **Karl Scheel,** Professor an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg. Mit einem Bildnis. In zwei Bänden. 1923.
Erster Band: XV und 784 Seiten.
Zweiter Band: Seite 785—1695.
Gebunden 106 Goldmark / Gebunden 45 Dollar

Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden unter Mitwirkung von D. Aufhäuser, P. Aulich, W. Bachmann, F. Barnstein, W. Bertelsmann, U. F. Blumer, G. Bonwitt, H. Bucherer, K. Dieterich†, C. v. Eckenbrecher, A. Eibner, F. Frank, M. Gary†, E. Gildemeister, L. C. Glaser, E. Graefe, A. Grün, J. Grünwald, H. v. Haasy, E. Haselhoff, A. Havas, W. Herzberg, A. Herzog, E. Heyn†, D. Holde, H. Kast, W. Klapproth, K. B. Lehmann, C. J. Lintner, E. v. Lippmann, F. Lohse, H. Ludwig, H. Mallison, E. Marckwald, K. Memmler, J. Messner, G. Meyerheim, W. Moldenhauer, J. Paessler, O. Pfeiffer, O. Pufahl, E. Ristenpart, A. Schlesinger, K. G. Schwalbe, L. Springer, F. Stadlmayr, L. Tietjens, K. Windisch, L. W. Winkler, A. Zschimmer. Herausgegeben von Ing.-Chem. Dr. **Ernst Berl,** Professor der Technischen Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Siebente, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Erster Band: Mit 291 in den Text gedruckten Figuren und einem Bildnis. (XXXII und 1100 Seiten.) 1921.
Gebunden 36 Goldmark / Gebunden 9 Dollar

Zweiter Band: Mit 313 in den Text gedruckten Figuren. (XLIV und 1412 Seiten.) 1922. Gebunden 48 Goldmark / Gebunden 12 Dollar

Dritter Band: Mit 235 in den Text gedruckten Figuren und XXIII Tafeln als Anhang. (XXXI und 1362 Seiten.) 1923.
Gebunden 44 Goldmark / Gebunden 11 Dollar

Vierter Band: Mit 125 in den Text gedruckten Figuren. (XXV und 1139 Seiten.) 1924. Gebunden 40 Goldmark / Gebunden 10 Dollar

---

Lunge-Berl, Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie. Herausgegeben von Dr. **E. Berl,** ord. Professor der Technischen Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Sechste, umgearbeitete Auflage. Mit 16 Textfiguren und 1 Gasreduktionstafel. (XVI und 334 Seiten.) 1921.
Gebunden 9,60 Goldmark / Gebunden 2,30 Dollar

Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik. Von Dr. **Hans Meyer,** o. ö. Professor der Chemie an der Deutschen Universität zu Prag.

Erster Band: Analyse und Konstitutions-Ermittlung organischer Verbindungen. Vierte, vermehrte und umgearbeitete Auflage. Mit 360 Figuren im Text. (XXXVI und 1191 Seiten.) 1922.
56 Goldmark, gebunden 60 Goldmark / 13,35 Dollar, gebunden 14,30 Dollar

---

Technologie der Fette und Öle. Handbuch der Gewinnung und Verarbeitung der Fette, Öle und Wachsarten des Pflanzen- und Tierreichs. Unter Mitwirkung von G. Lutz-Augsburg, O. Heller-Berlin, Felix Kassler-Galatz und anderen Fachmännern herausgegeben von **Gustav Hefter,** Direktor der Aktiengesellschaft zur Fabrikation vegetabilischer Öle in Triest.

Erster Band: Gewinnung der Fette und Öle. Allgemeiner Teil. Mit 346 Textfiguren und 10 Tafeln. (XVIII und 742 Seiten.) Unveränderter Neudruck. 1921. Gebunden 33,50 Goldmark / Gebunden 8 Dollar

Zweiter Band: Gewinnung der Fette und Öle. Spezieller Teil. Mit 155 Textfiguren und 19 Tafeln. (X und 974 Seiten.) Unveränderter Neudruck. 1921. Gebunden 46 Goldmark / Gebunden 11 Dollar

Dritter Band: Die Fett verarbeitenden Industrien. Mit 292 Textfiguren und 13 Tafeln. (XII und 1024 Seiten.) Unveränderter Neudruck. 1921. Gebunden 50 Goldmark / Gebunden 12 Dollar

---

Das Glyzerin. Gewinnung, Veredelung, Untersuchung und Verwendung sowie die Glyzerinersatzmittel. Von Dr. **C. Deite†,** Berlin, und Ing. Chem. **J. Kellner,** Betriebsleiter der Schichtwerke Aussig. Mit 78 Abbildungen. (VIII und 449 Seiten.) 1923. Gebunden 16 Goldmark / Gebunden 3,85 Dollar