

MÉMOIRES
PRÉSENTÉS A LA
II^{-ME} SECTION

CHIMIE ET TECHNOLOGIE DU PÉTROLE.
PROCÉDÉS ET APPAREILS DE DISTILLATION.
PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU PÉTROLE.

Tabelle No 1.

	Sonde No.	Datum: Aug. 1905	In Pumpenbetrieb	Ver- lust Vol. %	Coldest des Rückstandes
*	43	*		0,8	— 20°
*	45	*		0,8	— 18°
*	47	*		0,8	—
*	51	*		0,8	— 15°
*	54	*		0,8	fließt bei — 20°
*	57	*		0,8	fließt bei — 20°
*	69	*		0,8	— 20°
*	71	*		0,8	—
*	73	*		0,8	—

RUMÄNISCHES PETROLEUM

(MITTEILUNGEN AUS DER INDUSTRIE)

VON

S. AISINMAN

Unter dem Sammelnamen „Buştenari-Rohöl“ wird heute eine ganze Reihe aus aneinander grenzenden Ortschaften des Prahova-Bezirktes, wie Buştenari de sus, Mislîşoara, Grăuşor, Recea, Călinet u. s. w. stammender Rohöle zusammengefasst.

Diese Ortschaften bilden die Fortsetzung der meotischen Antiklinale von Cămpina, und stammt das dort gewonnene Rohöl teils aus meotischen, teils aus oligocenen Schichten. Es ist vor allem durch den geringen Paraffingehalt charakterisiert. Das durchschnittliche spezifische Gewicht dieser Rohöle ist ca. 0,850—0,860, obwohl auch die Extreme 0,820 und 0,926 vorkommen.

Folgende Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung des Buştenari-Rohöles aus den einzelnen Ortschaften. Die nähere Betrachtung dieser Zahlen zeigt uns das Charakteristische der einzelnen Fraktionen. Abgesehen von den leichten Anteilen (Benzinen), die in direktem Zusammenhange mit dem spezifischen Gewicht des Rohöles stehen und daher Schwankungen sowohl in Bezug auf das spezifische Gewicht, wie auch auf Ausbeute unterworfen sind, lässt sich bei den Leuchtöl- und Solaröl-Fractionen eine gewisse Regelmässigkeit feststellen.

So ist die Ausbeute und Dichte dieser Fraktionen:

	Ausbeute	Dichte
Zwischen 125°—150°C	ca. 10%	760/765
„ 150°—200°C	ca. 15%	795/800
„ 200°—250°C	ca. 10%	835/840
„ 250°—270°C	ca. 4%	860/875
„ 270°—300°C	ca. 7%	885/890

DISKONTINUIERLICHE DESTIL-

GESAMMELT

Tabelle No. 2.

[Alle Sp. G. mit

No.	Specificches Gewicht	Flammpunkt C. A. T.	D e s t i l l				
			Siedebe- ginn °	— 100°		100°—150°	
				g/ Vol.	D 15	g/ Vol.	D 15 ¹⁾
1	0,7340	Benzin	26 ⁷⁾	51,9	0,6950	34	0,7570
2	0,7380	"	28 ⁸⁾	51	0,6994	32,7	0,7570
3	0,7394	"	30 ⁷⁾	50,3	0,7050	36,0	0,7573
4	0,7453	"	32 ⁸⁾	43,5	0,7085	42,5	0,7577
5	0,7510	"	35 ⁸⁾	41	0,7158	42,66	0,7602
6	0,7558	"	39 ⁸⁾	37	0,7214	43,83	0,7612
7	0,7609	"	51 ⁸⁾	28,3	0,7208	51,6	0,7608
8	0,7694	"	67 ⁸⁾	22	0,7282	50,5	0,7625
9	0,7723	"	71 ⁸⁾	21	0,7305	49,16	0,7645
10	0,7765	"	71 ⁸⁾	18,3	0,7321	48,16	0,7745
11	0,7809	"	78 ⁸⁾	—	—	61,6	78) 0,7586
12	0,7856	"	85 ⁸⁾	—	—	55,8	85) 0,7622
13	0,7912	12,8 ⁸⁾	95 ⁸⁾	—	—	54,16	95) 0,7676
14	0,7976	15,3 ⁸⁾	100 ⁸⁾	—	—	46,33	0,7702
15	0,8015	18,8 ⁸⁾	105 ⁸⁾	—	—	43,3	0,7738
16	0,8059	21,8 ⁸⁾	106 ⁸⁾	—	—	36,5	0,7756
17	0,8114	26,8 ⁸⁾	106 ⁸⁾	—	—	30,6	0,7801
18	0,8159	27,3 ⁸⁾	117 ⁸⁾	—	—	20,7	0,7810
19	0,8212	33,3 ⁸⁾	118 ⁸⁾	—	—	15,7	0,7850
20	0,8262	39,8 ⁸⁾	127,5 ⁸⁾	—	—	11	0,7872
21	0,8332	40,8 ⁸⁾	134 ⁸⁾	—	—	3,6	0,8038
22	0,8360	48,3 ⁸⁾	146 ⁸⁾	—	—	1,5	0,8000
23	0,8431	50,9 ⁸⁾	147 ⁸⁾	—	—	1,3	0,8000
24	0,8468	52,4 ⁸⁾	150 ⁸⁾	—	—	—	—
25	0,8509	56 ^{8) *)}	150 ⁸⁾	—	—	—	—
26	0,8536	59 ^{8) *)}	154 ⁸⁾	—	—	—	—
27	0,8593	63 ^{8) *)}	156 ⁸⁾	—	—	—	—
28	0,7463 (1 Fass Rohbenzin)	Gesammelt bis Schlangen- dicke 0,790.	32 ⁸⁾	40,5	0,7043	18,3	0,7505 (100°—150°)
29	0,8269 (1 Fass Kernpetrol)	32,4 ⁸⁾ gesammelt von 0,790—0,860.	116 ⁸⁾	—	—	17	0,7797
30	0,8773 (1 Fass Gasöl)	78 ^{8) *)} gesammelt von 0,860—0,885.	175 ⁸⁾	—	—	—	—
31	0,9367 (Rück- stand)	112 ⁸⁾	—	—	—	—	—

*) Im Tigel.

1) Die eingeklammerten Ziffern sind die niedrigsten Temperaturen der Fraktionen.

LATION DES BUȘTENARI-ROHÖL VON 5 ZU 5° C.

Westfälischer Waage].

l a t i o n				Verlust bei der Destil- lation % Vol.	Acidität angegeben als Verbrauch an gr. KOH pro. ccm.	% SO ₂
150°—250°		Rückstand				
% Vol.	D 15 °)	% Vol.	D 15			
9,2	0,7986 (203°)	3,7	0,8766	1,2	0,00020762	0,0202
12,6	0,8000 (207°)	2,8	0,8746	0,8	0,0001612	0,0156
5,0	0,7874 (163°)	8,66	0,8261	—	0,0001012	0,00975
4,16	0,7880 (159°)	9,83	0,8217	—	0,00008271	0,007906
6,16	0,7897 (165°)	10,0	0,8248	0,17	0,00009368	0,00902
12,5	0,7959 (184°)	6,66	0,8411	—	0,0001114	0,01051
10,3	0,7929 (177°)	9,6	0,8349	—	0,00012516	0,011715
20,06	0,7973 (194°)	7,43	0,8485	—	0,0001772	0,01476
21,83	0,7992 (194°)	7,83	0,8487	—	0,00028189	0,026
25,5	0,8017 (204°)	8,0	0,8591	0,5	0,0002279	0,020908
31,3	0,8030	6,83	0,8637	0,16	0,00017133	0,015629
39,3	0,8036	4,86	0,8761	—	0,00029118	0,026404
38,5	0,8072	6,8	0,8777	—	0,0003376	0,03039
46,5	0,8109	7,16	0,8709	—	0,00044479	0,03973
50,16	0,8131	6,3	0,8816	0,16	0,00050638	0,0450073
57	0,8144	6,16	0,8859	0,3	0,0005823	0,051472
64,4	0,8187	5,0	0,8956	—	0,0006921	0,06137
73,0	0,8183	6,3	0,8840	—	0,00079927	0,0697
76,15	0,8202	8,16	0,8892	—	0,00090561	0,07856
80,6	0,8241	8,3	0,8919	—	0,0011394	0,0982
85,3	0,8265	10,9	0,8920	0,16	0,0024644	0,1108
86,7	0,8287	11,5	0,8936	0,3	0,0015023	0,1280
82,3	0,8345	15,83	0,8930	0,5	0,00184076	0,1556
81,7	0,8362	18,3	0,8895	—	0,0020467	0,17228
78,3	0,8395	21,7	0,8905	—	0,0022872	0,19148
74,83	0,8432	24,83	0,8914	0,3	0,0024813	0,20659
71,4	0,8417	28,1	0,8877	0,5	0,002828296	0,23447
120—150°	21,83%	4,53	0,8436	1,4	0,00004600	0,0044
0,7712; 150—187°						
13,4%	0,7940					
72,3	0,8278	10,4	0,8925	0,26	0,001356843	0,096658
47,8	0,8588	51,4	0,8911	0,7	—	—
—	—	—	—	—	—	—

1) Die eingeklammerten Zahlen sind die Höchsttemperaturen der Fraktionen.

SONDEN-ANALYSEN

Tabelle No. 3.

G A

Sonde No.	Datum	In Eruption oder in Schöpfungstr.	Tiefe der Bohrung m.	Sp. Gew. bei +15° C.	Sdbg.	Probedestil					
						Sdbg. 100°		100—125°		125—150°	
						Vol. %	Sp. Gew.	Vol. %	Sp. Gew.	Vol. %	Sp. Gew.
1	1/11 Febr.	Schöpfungstr.	290	0,8325	80	6,1	0,7043	8,3	0,7310	6,8	0,7533
2	"	"	270	0,8213	64	10,8	0,6946	9,8	0,7310	8,7	0,7514
32	"	"	380	0,8431	85	4,0	0,7166	6,0	0,7364	8,1	0,7534
33	"	"	324	0,8363	62	7,8	0,7169	7,0	0,7393	7,2	0,7593
36	"	"	500	0,8390	61	9,2	0,6974	7,5	0,7288	6,0	0,7598
37	"	"	260	0,8335	61	9,0	0,6928	8,0	0,7342	5,7	0,7515
39	"	"	383	0,8399	71	6,3	0,7190	5,5	0,7370	6,4	0,7503
42	"	"	286	0,8145	61	11,7	0,6879	10,7	0,7341	8,8	0,7563
47	"	"	334	0,8482	85	2,5	—	5,2	0,7355	7,0	0,7667
48	"	"	336	0,8119	55	13,3	0,6990	10,0	0,7370	10,6	0,7570
52	"	"	255	0,8105	44	17,0	0,6928	10,7	0,7364	9,4	0,7530
54	"	"	410	0,8390	73	6,0	0,6992	7,2	0,7274	7,5	0,7497
57	"	"	367	0,8370	80	6,0	0,7092	8,8	0,7333	7,1	0,7590
58	"	"	372	0,8377	68	7,0	0,7014	8,0	0,7288	6,8	0,7504
59	"	"	370	0,8430	79	4,7	0,7020	6,0	0,7320	7,0	0,7590
63	"	Eruption	396	0,8391	81	4,2	0,7135	9,0	0,7380	7,5	0,7592
68	"	Schöpfungstr.	230	0,8413	69	6,0	0,7030	7,2	0,7357	7,2	0,7594
74	"	"	450	0,8391	74	6,8	0,6978	7,0	0,7322	7,0	0,7580
78	"	"	380	0,8438	89	2,8	—	9,3	0,7328	10,5	0,7517
80	"	"	408	0,8326	47	9,0	0,6980	6,0	0,7382	7,0	0,7524
81	"	"	431	0,8721	138	5,2	—	—	—	—	0,7553
82	"	"	430	0,8295	73	6,0	0,7082	5,0	0,7328	7,2	0,7540
121	12/28 Febr.	"	249	0,7402	44	35,3	0,6812	18,0	0,7354	14,6	0,7562
B U											
2 k.	2/18 Febr.	Schöpfungstr.	406	0,8531	61	8,5	0,6940	6,0	0,7339	6,6	0,7582
4 k.	"	"	463	0,8360	61	8,0	0,6955	6,3	0,7355	7,3	0,7592
7	"	"	450	0,8323	56	9,6	0,6805	6,0	0,7300	6,3	0,7575
11	"	"	648,5	0,8576	87	3,5	0,7104	7,0	0,7316	6,8	0,7634
14	"	"	300	0,8088	103	—	—	5,5	0,7438	7,7	0,7596
22	"	"	355,5	0,8406	81	4,5	0,6990	7,0	0,7271	7,5	0,7563
26	"	"	200	0,8047	125	4,8	—	—	—	—	0,7540
29	"	"	350	0,8352	55	8,5	0,6925	6,8	0,7326	6,2	0,7599
50	"	"	247	0,8391	74	6,8	0,6978	7,0	0,7322	7,0	0,7580
62	"	"	285	0,8592	82	5,2	0,7060	7,0	0,7335	7,0	0,7612
64	"	"	280	0,8520	59	9,5	0,6990	7,0	0,7326	8,2	0,7581
67	"	"	215	0,6318	40	9,5	0,6920	6,0	0,7310	7,0	0,7530
69	"	"	250	0,8575	70	8,5	0,6884	7,5	0,7285	7,0	0,7584
77	"	"	400	0,8494	83	3,8	0,7131	7,5	0,7316	7,0	0,7532
88	18 März	"	340	0,8880	70	6,2	0,6974	7,0	0,7346	8,0	0,7560
61	8/18 März	"	—	0,8425	75	5,0	0,6980	7,5	0,7290	8,3	0,7540
118	12/28 Febr.	Eruption	288	0,8778	118	—	—	2,5	—	6,5	0,7575
84	5/18 Febr.	Schöpfungstr.	300	0,8600	134	5,2	—	—	—	—	0,7669

DER GRUBE CÂMPINA

H I T A

lation im Englerkolben

150°-200°		200°-250°		250°-270°		270°-300°		über 300°C		Verlust	Coldrest des Rückstandes	Paraffingehalt Gew. %
Vol. %	Sp. Gew.	Vol. %	Sp. Gew.									
12,0	0,7833	11,3	0,8142	5,5	0,8306	8,5	0,8370	41,0	0,8975	0,5	+ 24° C.	3,20
11,6	0,7848	10,0	0,8122	5,5	0,8386	7,0	0,8429	36,0	0,8988	0,6	+ 22°	2,68
13,0	0,7898	11,0	0,8175	4,0	0,8351	10,0	0,8425	43,2	0,9010	0,7	+ 19°	2,30
11,5	0,7833	13,0	0,8130	4,0	0,8330	9,0	0,8437	40,0	0,8970	0,5	+ 25°	3,32
10,0	0,7882	10,3	0,8100	5,4	0,8334	9,2	0,8455	42,0	0,9048	0,4	+ 19°	2,35
12,0	0,7834	9,5	0,8110	5,5	0,8320	8,0	0,8595	44,5	0,8975	0,8	+ 22°	2,81
12,2	0,7821	13,3	0,8129	5,5	0,8318	9,2	0,8431	41,0	0,9085	0,6	+ 25°	3,52
11,5	0,7860	10,0	0,8151	5,2	0,8302	7,0	0,8404	34,0	0,9010	0,5	+ 25°	3,05
12,3	0,7807	12,2	0,8107	7,5	0,8308	8,0	0,8427	44,5	0,9123	0,8	+ 21°	3,02
12,0	0,7848	11,4	0,8092	4,8	0,8270	7,2	0,8386	30,0	0,8933	0,7	+ 23°	2,55
12,0	0,7908	10,2	0,8210	4,5	0,8372	5,2	0,8485	30,5	0,9018	0,5	- 9°	—
11,4	0,7828	10,2	0,8145	5,0	0,8310	10,0	0,8439	42,0	0,9028	0,7	+ 18°	2,44
11,8	0,7860	12,2	0,8120	5,0	0,8325	7,7	0,8405	44,0	0,8975	0,4	+ 19°	2,40
11,1	0,7888	11,3	0,8157	6,0	0,8352	8,0	0,8428	41,0	0,9073	0,8	+ 21°	2,91
11,0	0,7858	10,8	0,8119	0,2	0,8345	9,0	0,8483	44,0	0,9000	0,7	+ 21°	2,84
14,7	0,7904	13,2	0,8136	6,3	0,8318	9,0	0,8445	35,3	0,9087	0,8	+ 15°	—
11,5	0,7848	12,0	0,8150	4,4	0,8370	8,0	0,8455	43,0	0,8980	0,7	+ 19°	2,50
11,0	0,7842	11,5	0,8135	6,2	0,8372	8,0	0,8478	42,0	0,9149	0,5	+ 2°	—
10,5	0,7886	13,7	0,8156	5,0	0,8370	8,2	0,8466	43,0	0,9091	0,8	+ 18°	2,28
10,4	0,7868	10,3	0,8158	5,0	0,8302	9,0	0,8452	42,0	0,8990	0,8	+ 20°	2,80
13,0	0,7810	14,1	0,8081	10,4	0,8307	12,0	0,8419	44,5	0,8920	0,8	+ 28°	4,15
12,3	0,7850	12,0	0,8142	6,0	0,8335	8,5	0,8510	42,5	0,9082	0,5	+ 19°	2,40
15,5	0,778	6,5	0,7947	1,0	—	1,5	—	7,0	0,8960	0,6	+ 29°	ca. 1,0

C E A

11,0	0,7926	11,6	0,8115	5,0	0,8253	9,2	0,8405	41,5	0,9050	0,6	+ 21° C.	3,05
11,5	0,7858	12,7	0,8120	4,8	0,8380	8,5	0,8445	40,0	0,9019	0,8	+ 24°	3,22
10,0	0,7847	10,8	0,8181	5,3	0,8368	9,8	0,8454	41,5	0,9095	0,7	+ 14°	—
11,0	0,7850	11,1	0,8233	5,0	0,8384	9,8	0,8029	40,0	0,9111	0,5	- 6°	—
11,5	0,7908	11,0	0,8256	6,5	0,8580	9,0	0,8676	48,0	0,9395	0,8	- 6°	—
10,3	0,7822	12,2	0,8170	6,0	0,8336	8,2	0,8439	43,5	0,8966	0,8	+ 23°	3,27
11,5	0,7878	15,3	0,8176	6,6	0,8356	10,5	0,8448	51,0	0,9078	0,3	+ 12°	—
11,0	0,7875	10,8	0,8195	5,0	0,8263	9,0	0,8330	42,0	0,9052	0,7	+ 19°	2,31
11,0	0,7842	11,5	0,8135	6,2	0,8372	8,0	0,8478	42,0	0,9149	0,5	+ 9°	—
11,3	0,7842	11,0	0,8230	5,4	0,8525	8,3	0,8720	44,0	0,9380	0,8	- 14°	—
10,9	0,7898	11,0	0,8343	5,5	0,8505	7,2	0,8802	40,0	0,9105	0,7	+ 15°	—
11,0	0,7850	10,7	0,8150	5,5	0,8310	8,0	0,8460	41,5	0,9012	0,8	+ 10°	—
10,8	0,7923	10,5	0,8288	5,0	0,8502	7,5	0,8722	42,8	0,9205	0,4	- 7°	—
10,7	0,7784	11,0	0,8104	6,0	0,8225	9,3	0,8453	43,5	0,9057	0,6	+ 16°	—
10,5	0,7865	10,8	0,8125	6,2	0,8255	8,5	0,8441	42,0	0,9090	0,8	+ 24°	3,25
10,8	0,7825	11,5	0,8164	6,5	0,8302	9,4	0,8495	40,2	0,9055	0,8	+ 16°	—
14,2	0,7880	13,5	0,8240	5,0	0,8550	8,0	0,8691	49,0	0,9421	0,7	- 17°	—
15,2	0,7819	15,0	0,8191	5,0	0,8383	11,0	0,8451	48,0	0,9105	0,6	+ 10°	—

Die Spannung zwischen den Dichten der einzelnen Fraktionen zeigt Tabelle 2.

Die grösste Spannung liegt demnach zwischen den Fraktionen 4 u. 5, also zwischen den das Kernpetroleum bildenden Edukten 0,800 und 0,840.

Die Fraktionen 6 u. 7 zeichnen sich durch ein besonders hohes spezifisches Gewicht im Vergleich zu gleichen Edukten aus Rohölen anderer Provenienz aus. Dies tritt besonders klar beim Vergleich des Baştenari-Rohöles mit dem Cămpina-Rohöl hervor, wie aus der Tabelle 3 ersichtlich ist.

Diesen Umstand müssen wir bei den weiteren Ausführungen über das Baştenari Leuchtöl besonders im Auge behalten.

Bevor ich zu meinem eigentlichen Thema übergehe, sei hier noch Einiges über die Fabrikationsmethoden, Ausbeuten und die anderen Produkte des Baştenari-Rohöles erwähnt.

In Rumänien geschieht die Verarbeitung des Baştenari-Rohöles sowohl auf dem Wege der kontinuierlichen, wie auch der periodischen Destillation.

Beide Systeme arbeiten mit Hilfe von Destillat- und Rückstandsvorwärmern, was nicht nur der Brennmaterial-Ersparnis wegen, sondern auch in Anbetracht des hohen Gehaltes des Rohöles an leicht siedenden Teilen begründet ist.

Es gelingt beinahe das ganze Benzin bei entsprechender Anordnung auf diesem Wege dem Rohöl vor Eintritt in die Destillierkessel zu entziehen.

Über die Systeme selbst brauche ich vor Fachleuten mich nicht weiter auszulassen.

Die Trennung des Baştenari-Rohöles erfolgt technisch in drei Hauptfraktionen:

1. Rohbenzin	ca. 30%	} des Rohöles.
2. Kernpetrol	ca. 15%	
3. Solaröl	ca. 10%	
Rückstand	ca. 42%	

Das Rohbenzin vom spez. Gewichte 0,750/760 wird mit Kolonnen-Apparaten rektifiziert und liefert:

		% des Rohbenzins	=	% des Rohöles
Leichtbenzin	0,715/20	37%	=	ca. 11%
Schwerbenzin	0,750	6%	=	ca. 2%
Leichtes Petrol	0,795/800 mit einem Flammp. v. 23°C.	57%	=	ca. 15%

Das Leichtbenzin umfasst die Produkte von 0,640—0,740 und siedet zwischen 20° und 120° C.

Das Schwerbenzin besteht aus 0,740—0,760 schweren Anteilen und siedet zwischen 80° und 140° C.

Bereits in den Benzinfraktionen finden wir mit steigendem spezifischen Gewicht einen immer wachsenden Gehalt an ungesättigten und aromatischen Verbindungen, wie dies auch aus der Tabelle 4 zu ersehen ist.

Tabelle No. 4.

Konz. Schwefelsäure					
Benzin „Steaua Română“			Sumatra Benzin		
Sp. Gew. vor Entcarburiierung	%	Sp. Gew. nach Entcarburiierung	Sp. Gew. vor Entcarburiierung	%	Sp. Gew. nach Entcarburiierung
0,7005	0,72	0,6974	—	—	—
0,7058	—	0,7033	—	—	—
0,7105	—	0,7084	—	—	—
0,7144	—	0,7118	0,7166	0,72	0,7130
0,7500	1,43	0,7463	0,7468	2,14	0,7420
Angewandt 100 ccm.			H ₂ SO ₄ + 100 ccm. Benzin		
Rauchende Schwefelsäure					
0,7005	2,90	0,6902	—	—	—
0,7058	3,40	0,6963	—	—	—
0,7105	2,86	0,7002	—	—	—
0,7144	4,28	0,7024	0,7166	5,00	0,7063
0,7500	7,86	0,7325	0,7468	14,59	0,7306
Angewandt 100 ccm. Oleum 20% und 100 ccm. Benzin					

Rektifiziert man das Benzin in engen Grenzen, etwa von 2 zu 2° C., so zeigt der Verlauf der Destillation bei etwa 102°—110° C. eine Konstanz im spez. Gewicht von 0,751, um bei 118° C. auf 0,7486 herunterzusinken, und dann wieder auf 0,7496 zu steigen.

In der Fraktion 102—110 wurde nach dem Auswaschen mit der gew. Säure durch Nitrierung eine Nitroverbindung ausgeschieden, die aus Alkohol umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 70° zeigte und sich als Meta-Dinitrotoluol 1: 2: 4 erwies.

Das Kernpetrol hat ein spez. Gewicht von 0,830/32 bei einem Entflammungspunkt von etwa 40° C.

Über die weiteren Eigenschaften dieses Destillates komme ich später, gelegentlich meiner Darlegungen über das Leuchtöl, zu sprechen.

Das Solaröl, auch Gasöl, wegen Verwendung zur Carburierung des Wassergases genannt, hat ein spez. Gewicht von 0,885/90 bei einem Flammpunkt von 100–120° C.

Die Viscosität nach Engler beträgt

bei 20° C. 2,45

„ 50° C. 1,22

Der Coldtest liegt bei – 20° C.

Der Siedebeginn bei 280° und destillieren zwischen 280 und 350° C. 74% über. Der Rückstand von 26% hat bei einem spez. Gewicht von 0,922 einen Flammpunkt von ca. 150° C.

Der calorische Wert ist 10.400.

Schwefelgehalt 0,3%.

Ein Vergasungsversuch im Laboratorium ergab bei 700° C. Vergasungstemperatur aus 100 kgr. Öl... 520 m³. Gas.

Dieses bestand aus

13,9% Wasserstoff

50,5% Methan

32,0% Schwerer löslich in SO₂ Hydrocarbure.

3,0% Kohlenoxyd

0,3% Kohlensäure.

Im Grossbetriebe im Gaswerk lieferten dagegen 100 kgr. Öl 850 m³ Gas mit einer Leuchtkraft von 23–28 Kerzen.

Die Rohöl-Rückstände haben ein spez. Gewicht von 945/50, einen Flammpunkt von ca. 140° C., einen Coldtest von 15° bis – 20° C.

Viscosität nach Engler bei 50° ca. 10.

Calorischer Wert ca. 12.000 Cal.

Diese Rückstände bilden ein ausgezeichnetes Rohmaterial, speziell für die Herstellung schwerer Maschinenöle, die von den russischen besten Marken sich nur durch das spez. Gewicht und etwas geringeren Coldtest unterscheiden.

Gehen wir nun zum Buştenari-Leuchtöl über. (0,817 . . . 28/29° Flmp).

Hier werden wir den langwierigen und von vielen Misserfolgen begleiteten Weg der Industrie in ihrer Bemühung, ein den Ansprüchen des Exportes entsprechendes Leuchtöl herzustellen, zu verfolgen haben.

Erst seit einigen Jahren verfügt die noch junge Industrie über den nötigen Apparat, um die Natur des zu verarbeitenden Rohmaterials wissenschaftlich aufzudecken.

Auf die vorangehende Periode, wo die Industrie sich den im Auslande feststehenden Typen des russischen und amerikanischen Petroles anzupassen suchte, indem sie die Natur des Rohöles vorgewaltigte, möchte ich nur hinweisen. Dieses Prokrustes-Lager erwies sich weder für die Industrie, noch für den Absatz derart erzeugter Produkte von Vorteil.

Heute sind wir nach tausenden von Versuchen erst in der Lage, einiges über die Beschaffenheit dieses Rohöles zu wissen und auch den Weg zu überblicken, welcher zur definitiven Lösung der Frage führt.

Bereits früher habe ich auf das hohe spez. Gewicht der Kernfraktion (Leuchtöl) hingewiesen.

Diese deutet auf eine besondere chemische Struktur der das Petrol zusammensetzenden Kohlenwasserstoffe.

Schon MAX WEGER wies bei dem rumänischen Petroleum auf den hohen Gehalt an „Carbären“ d. h. oleinischen, benzolischen und teilweise hydrierten zyklischen Körpern, sowie auf die wesentliche Bedeutung dieses Faktors auf die Leuchtkraft hin.

So fand er bei Behandlung der Leuchtöle mit 100% iger Schwefelsäure (15 Minuten andauernde Mischung) den Carbärengehalt

für Standart White	mit 14,6%
„ russisches Meteor	„ 10,4%
„ russ. Nobel-Petrol	„ 12,2%
„ galizisches Petrol	„ 22,0%
„ rumänisches Petrol	„ 21—24%
„ deutsches Petrol	„ 16,2%

Da mit dem steigenden spezif. Gewichte die Anzahl dieser C.—reichen Körper wächst, lag es zunächst nahe, den Einfluss dieser Anteile im Petrol zu bestimmen.

Das Buştenari-Petroleum mit einem spezif. Gewicht von 0,817, mit einem Flammpunkt von 28° C. wurde mit Glinzky-Ausatz destilliert und zunächst alle bei 125° C. siedenden Teile ausgeschieden.

Das Petrol wurde darnach 0,822 schwer.

Dieses wurde nun mit und ohne Vacuum destilliert, um den Einfluss auch geringer Zersetzungen eliminieren zu können, und die Fraktion zwischen 125 und 250° C. für sich aufzufangen.

Bei der Destillation unter normalem Luftdruck war der Siedebeginn 122° und destillierten zwischen 122 und 250° C:

83% eines Destillates mit 0,8145, während die
11,8% Rückstand 0,865 schwer waren.

Bei der Vacuum-Destillation (8 cm. Quecksilbersäule) war der
Siedebeginn 38° C., und destillierten über zwischen 38 und
142° C.

87,6% eines Destillates von 0,8149

Die 11,7% Rückstand zeigten 0,8835

Der Flammpunkt des Destillates war

bei der gew. Destillation 36,3° C.

„ „ Vacuum-Destillation 36,8° C.

Die Absorptionsfähigkeit für Schwefelsäure war bei der
gewöhnlicher Destillation:

für das Destillat . . 6,67%
für den Rückstand . 11,66%;

bei der Vacuum-Destillation: für das Destillat . . 4,9%
für den Rückstand . 10,1%

Der ausgeschiedene Kern zeigte aber weder in dem einen,
noch in dem anderen Fall in Bezug auf Brennfähigkeit einen
Unterschied gegenüber dem ursprünglichen Produkt vor der Des-
tillation.

Im 14^{er} Kosmosbrenner war bei 3 stündiger Brenndauer:

die mittlere Kerzenstärke 5,43 gegen 5,3

Petroleumkonsum pro Stunde und Kerze 5,30 „ 5,78

Rückgang in der Lichtintensität . . . 1,13% „ 1,4%.

Die Neigung zum Russen blieb bei allen 3 Petrolen unver-
ändert.

Ein zweiter Versuch ging dahin, nur die schweren Anteile
aus dem 0,833 schweren Buştenari-Kernpetrol und vom Buştenariⁱ
Leuchtöl 0,817 zu eliminieren.

Man fing daher ein Destillat vom Siedebeginn bis 250° auf
und erhielt ein Produkt vom spez. Gew. 0,8154 mit einem
Flammpunkt von 27° C.

Die Zusammensetzung dieses Petrols war:

Sdb. (105°C) bis 150° 21% 0,7779

150 „ 250° 75,66% 0,8258

Rückstand 3,3% 0,8775.

Aus dem Buştenari-Leuchtöl erhielt man zwischen 107° und
250° C. 92,15% eines Destillates vom spez. Gew. 0,809 mit ei-
nem Flammpunkt v. 27,3° C.

Die Zusammensetzung war:

(107 ^o) Sdb. — 150 ^o	27,3 ^o / ₁₀₀	0,7788
150 — 250 ^o	70,0 ^o / ₁₀₀	0,8170
Rückstand über 250 ^o	3 ^o / ₁₀₀	

Bei Wegnahme der bis 125^o siedenden Teile von diesem 0,807 schweren Petrol erhielt man ein Leuchtöl von 0,8145 mit 33,5^o Flammpunkt in einer Ausbeute von 96^o/₁₀₀.

Die Brennversuche mit allen 3 Leuchtölen zeigten keinen wesentlichen Unterschied gegenüber dem Original-Buştenari-Leuchtöl von 0,817.

Nachdem also dem Gehalt der schwereren Anteile im Leuchtöl für die Brennfähigkeit des Petrols kein wesentlicher Einfluss zuzuschreiben war, ging man zum Studium der einzelnen engeren Fraktionen des Leuchtöles über.

Die Buştenari-Kernfraktion von 0,832 wurde zwischen 200 und 300^o C. in Fraktionen von 5^o zu 5^o eingeteilt und dann der Gehalt an ungesättigten und aromatischen (nitrierbaren) Verbindungen ermittelt. Tabelle 5 fasst diese Daten zusammen:

Die Nitrierung der Fraktionen von der direkten Destillation im Grossbetriebe ergab bei

	Arom. Verb.	Spez. Gew. nach der Nitrierung
0,7445	15 ^o / ₁₀₀	0,7378
0,7652	24 ^o / ₁₀₀	0,7600
0,7806	30 ^o / ₁₀₀	0,7672
0,7822	22,5 ^o / ₁₀₀	0,776
0,7932	24 ^o / ₁₀₀	
0,8217	27,4 ^o / ₁₀₀	0,814
0,8373	36 ^o / ₁₀₀	

Die Nitrierung erfolgte in der Weise, dass die betreffende Fraktion unter fortwährendem Mischen und unter starker Abkühlung mit Wasser mit einem Gemenge von konz. H₂SO₄ und rauchender HNO₃ im Verhältnis von 1:1 allmählich behandelt wurde, wobei jedoch die Temperatur 15 bis 20^o C. nicht überschritt.

Hierbei schieden die Mononitroprodukte in Form von gelben, bzw. orangeroten Ölen aus und teilte sich die ganze Flüssigkeit in 3 Schichten:

Die unterste Säureschicht, die mittlere fast durchweg aus Mononitroprodukten bestehend, und die obere, die übrigen Kohlenwasserstoffe umfassend, die durch Auflösung von Nitroprodukten und Stickoxyden mehr oder weniger gelb gefärbt waren.

Tabelle No. 5.

Lfd. No.	Siedegrenze	Aussere Merkmale Fraktion	Gehalt an Nitrowerk bezw. arom. Kohlen	Gehalt an ungesätt. Kohlen	Spec. Gewicht bei 15° C.	
					vor der Nitrierung	nach
1	105—200° C.	—	54,2 Gew. %	2,66 Vol. %	0,8030	0,7739
2	200—205° *	—	58,2 " "	1,5 " "	0,8282	0,8004
3	205—210° *	—	62,3 " "	4,5 " "	0,8280	0,8040 (red.)
4	210—220° *	—	—	10,0 " "	—	—
5	220—225° *	—	—	8,0 " "	—	—
6	225—230° *	—	—	10,0 " "	—	—
7	230—235° *	—	—	6,0 " "	0,8350	0,8249
8	235—240° *	—	—	8,0 " "	0,8377	—
9	240—245° *	—	—	8,0 " "	0,8400	0,8192
10	245—250° *	—	—	8,3 " "	0,8433	0,8235
11	250—255° *	—	—	10,5 " "	0,8473	0,8295
12	255—260° *	—	—	10,5 " "	0,8528	0,8330
13	260—265° *	—	—	10,0 " "	0,8566	0,8318
14	265—270° *	—	—	11,3 " "	0,8620	0,8403
15	270—275° *	—	—	10,0 " "	0,8605	0,8440
16	275—280° *	—	—	7,5 " "	0,8702	0,8409
17	280—285° *	—	—	11,0 " "	0,8722	0,8485
18	285—290° *	—	—	7,2 " "	0,8769	0,8689
19	290—295° *	—	—	—	0,8791	—
20	295—300° *	—	—	—	0,8822	—
					0,8842	—

Die Säureschicht lieferte noch nach der Verdünnung beim Ausgiessen auf Eis oder in kaltes Wasser 2—5% Dinitroprodukte in Form von Öltropfen, die in der Kälte zu Krystallen erstarrten.

Nachdem der Gehalt an aromatischen Verbindungen in so grossen Mengen nachgewiesen war, war die Ursache der Neigung zum Russen und die geringere Leuchtkraft bei den speziell in Deutschland verbreiteten Lampenkonstruktionen (Kosmos-Rundbrenner 10" und 14") für das Buştenari-Leuchtöl aufgedeckt.

Je mehr das Molekül C enthält, um so geringer ist bekanntlich die entwickelte Wärme bei der Verbrennung.

Es entwickeln z. B.

das Dekal $C_{10}H_{22}$ bei $84\% C + 16\% H = 11.500$ Cal.

das Dekalin $C_{10}H_{18}$ „ $86\% \text{ „} + 14\% \text{ „} = 11.500$ „

Naphthen

Tetramethylen $C_{10}H_{12}$ „ $90\% \text{ „} + 10\% \text{ „} = 10.400$ „

Der Wärmeeffekt der aromat. Kohlenwasserstoffe bleibt um rund 12% hinter demjenigen der Fettkohlenwasserstoffe und rund 9,5% unter dem der Naphthen zurück.

Direkt wurde der Einfluss der aromatischen Kohlenwasserstoffe auf die Neigung zum Russen in der Weise kontrolliert, dass man zum russischen Meteorpetrol 5—10% Xylol beimischte, wodurch dieselbe Erscheinung, wie beim Buştenari-Petrol hervorgerufen wurde.

Der Grad der Neigung zum Russen, der s. g. Smoketest wird in der Weise bestimmt, dass in einem Duplex-Frachbrenner die Flamme bis zum Eintreten des Dunstes herunterge-schraubt wird.

Auf drei Metallplättchen, die am Glaszylinder in einer Entfernung von ca. 5 cm. angebracht sind, setzt man einen weissen Teller auf und überlässt ihn 1 Minute lang der Einwirkung des Dunstes.

Der Belag ist vom lichten Grau bis zum reinen Schwarz bei den einzelnen Petroleum-Provenienzen, wie folgt:

- 1) Amerikanisches WW. weiss
- 2) Standart White „
- 3) Russisches Meteor lichtgrau
- 4) Russisches Nobel „

- 5) Rumänisches WW. 800 . . . grau
 6) Cămpina-Petrol 816 „
 8) Buştenari Petrol 817 schwarz.

Um den bei der Verbrennung ausgeschiedenen C., der die Flamme trübt, zur völligen Verbrennung, also zur Weissglut zu bringen, müssen daher künstlich günstigere Verhältnisse geschaffen werden.

Worin diese bestehen, werden wir später sehen.

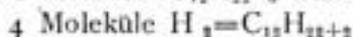
Zunächst handelt es sich nun darum, eine Methode zu finden, um die aromatischen Kohlenwasserstoffe zu verändern oder ganz zu eliminieren. Die Versuche, die mittelst geeigneter Permanganatlösung und Persulfosäure zu oxydieren, mit Formaldehyd Condensationen herbeizuführen, mittelst Pikrinsäure Pikrate zu erzeugen, führten nicht zum Ziele.

Bei den meisten Reaktionen wurden die nicht aromatischen Carbüre zum mindesten in gleicher Weise, meistens aber noch intensiver, als die aromatischen Kohlenwasserstoffe angegriffen.

Die Nitrierung führte ebenso wenig zum Ziele.

Nun griff man zu der Methode von Sabatier-Sanderens, um mittelst Ni Kontaksubstanz eine Wasserstoffeinlagerung herbeizuführen.

Für 1 Molekül $C_{12}H_{22-6}$ würde man benötigen.



Der Versuch wurde so durchgeführt, dass in einen eisernen Kolben, der auf eine Temperatur von 310° C. gebracht wurde, das Petrol tropfenweise zugeführt wurde, welches sofort vergaste. Die Gase wurden von dem Wasserstoffstrom mitgerissen und durch ein mit reduziertem Ni gefülltes Glasrohr, dessen Temperatur möglichst konstant erhalten wurde, geleitet.

Das Buştenari-Kerndestillat von 0,826 wurde auf diese Weise bei einer Temperatur im Ni-Rohre von 200—220° C. behandelt.

Es verändert dabei das spezif. Gew. von 0,826 auf 0,823.

Der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen fiel von 9,3% auf 4,2%, und bei einer Temperatur von 270—280° selbst auf 2,8%.

Der Gehalt an aromatischen Verbindungen verringerte sich ebenfalls, und zwar von 52 gew. % der Nitroverbindungen auf 40%. Bessere Resultate erzielte man bei Anwendung von redu-

ziertem Cu, als Kontaksubstanz. Die Temperatur im Rohr wurde auf 220° C. erhalten.

Das spez. Gewicht: des Destillates veränderte sich zwar unwesentlich (statt 0,826 wurde es 0,822) der Siedebeginn war aber statt 110—150° C. und zeigte vor allem die Zusammensetzung einen anderen Charakter.

Vom Sdb. bis 250° enthielt das Destillat
 vor der Behandlung 87,7% mit 0,8192
 sowie an Rückstand über 250° 12,3% mit 0,8869,
 nach der Behandlung enthielt das Destillat
 zwischen 150 und 250° 69% mit 0,8026
 & Rückstand über 250° 31% mit 0,8435.

Der ermutigende Versuch scheiterte aber bei Wiederholungen an der leichten „Vergiftbarkeit“ der Kontakt-Substanz.

Ein Versuch, das Petroleum nach dem DEICHLER' schen Patent, mit metallischen Na zu behandeln, verlief resultatlos. Das einzige Ergebnis war eine günstige Veränderung des Petroleumgeruches.

Nun griff man zur Sulfurierungs-Methode.

Zunächst wurde das Buştenari-Leuchtöl in 20 Fraktionen geteilt und diese auf ihr Verhalten bei Behandlung mit H₂SO₄ (parallel auch mit Salpetersäure) geprüft.

Das Petroleum von 0,816 zeigte beim Schütteln mit 99 iger Monohydrat-Schwefelsäure eine Volumen-Abnahme von 9,21%, bei Behandlung mit 50% Anhydrid eine Abnahme von 26,4%.

Die ungünstige Arbeit mit so hoch konz. Säure bei höherer Temperatur führte zur Veränderung in der Wahl der Schwefelsäure-Konzentration.

Ein schweres Buştenari-Petrol von 0,8235 wurde dephlegmiert und davon 3,9% über 300° siedender Teile eliminiert.

Die Veränderung in der Leuchtkraft war auch in diesem Fall kaum merkbar.

9,9 Kerzen statt 9,5 Kerzen im 10^m Grätzbrenner bei 10% Rückgang der Lichtintensität nach 9 stündiger Brenndauer.

Die Ausscheidung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit 100% 59er Säure brachte das spez. Gewicht von 0,824 auf 0,815, die Leuchtkraft in demselben Brenner von 9,7 Kerzen auf 11,8 Kerzen, der Rückgang nach 9 stündiger Brenndauer stieg aber von 4 auf 20%.

Behandelte man das schwere Kerndestillat von 0,829 mit 25%

20% -en Oleums bei etwa 80° C., so fiel das spezif. Gew. von 0,829 auf 0,812, und war die Leuchtkraft im 10^m Kosmos-Brenner 11 Kerzen.

Wie tief eingreifend der Einfluss des Oleums ist, zeigt folgender Versuch, bei dem ein Buştenari-Kernpetrol von 0,835 mit 36,5 Fl. und 1,08 Visc. nach Behandlung mit 15% 97er Monohydrat und 10%–20% Anhydrid in 0,820 mit 46,5 Flammigem bei derselben Viscosität sich verwandelte.

Das prozentuelle Verhältnis der Fraktionen von Sdb.—150, 150—250° und über 250° blieb fast dasselbe, die specif. Gewichte dieser Fraktionen, speziell der schwereren erlitten aber eine wesentliche Veränderung.

Vor der Behandlung mit Oleum		Nach der Behandlung mit Oleum	
Sdb.	118°–150° 8% 0,7741	127–150°	6,83% 0,7739
	150–250° 76,7% 0,8210	150–250°	77,30% 0,8131
	Rückstand 15,1% 0,8943	Rückst.	15,83% 0,8671

Im 14^m Kosmos-Brenner mit eigenem Zylinder während 6 stündiger Brenndauer hatte das nicht entcarburierte Leuchtöl:

Mittl. Lichtstärke	Consum pro Kerzenstde	Rückgang
4,4 Kerzen	4,7 gr.	35,5%

Das entcarburierte dagegen:

12,3 Kerzen	3,1 gr.	19,3%
-------------	---------	-------

Hier zeigt sich nun ein gangbarer Weg für die Industrie, wenn auch die Opfer, welche mit der chemischen Veränderung verbunden sind, zunächst noch ganz bedeutend sind.

Die Raffinationsverluste, ebenso wie der Chemikalienaufwand sind viel zu gross, und steht noch dem Laboratorium eine grosse Arbeit bevor, um die günstigsten Arbeitsverhältnisse zu finden, die Konzentrationen und Mengenverhältnisse genau zu erproben und eine Nutzbarmachung der Sulfoprodukte, sowie der Regenerierung der verbrauchten Säure technisch zu ermöglichen.

Parallel mit dem Studium des Chemismus ging auch das Studium über den Einfluss der Brennerkonstruktion auf die Leuchtkraft des Buştenari-Petrols.

Von den unzähligen photometrischen Versuchen, die auf Brennern verschiedenster Konstruktion durchgeführt wurden, mögen nur einige in der Tabelle 6 u. 7 Platz finden.

Diesen Zahlen ist der günstige Einfluss der stärkeren Luft-



10
an
1/2

4

17

25

26

15

Generated at University of Oklahoma on 2022-04-09 16:24 GMT / https://hdl.handle.net/2027/uisup_3013202117602
Public Domain in the United States; Google-digitized / http://www.hathitrust.org/access_used us-google

Einfluss der Form und der Höhe des Cylinders auf die Leuchtkraft und den Verbrauch an Petrol.

Tabelle No. 7.

	Amerikan Std. W.				Russisches Petrol				Bustenari-Petrol				Cämpina-Petrol				Anmerkungen	
	Auf/End	Mittl. K.	Verb. pro K. Std. hr.	Rückgang %	Auf/End	Mittl. K.	Verb. pro K. Std. hr.	Rückgang %	Auf/End	Mittl. K.	Verb. pro K. Std. hr.	Rückgang %	Auf/End	Mittl. K.	Verb. pro K. Std. hr.	Rückgang %		
1 Lampe + Cylinder																		
1 Kosmosbrenner 14''	10/100	10,6	3,4	26,8	10/100	8,4	3,6	30,7	6/100	5,4	4,1	21,7	17/100	6,4	4,1	28,7	Zugehöriger Cylinder nicht zu gehöriger Cylinder	
2 Kosmosbrenner 14''	10/100	15,0	2,8	44,6	10/100	13,6	3,0	14,4	13/100	10,0	3,1	33,3	10/100	11,7	3,8	24,1	Zugehöriger Cylinder nicht zu gehöriger Cylinder	
3 Grätzbrenner 14''	10/100	16,2	2,6	49,5	10/100	17,9	2,4	35,9	10/100	14,9	2,6	16,0	10/100	15,0	2,8	20,2	Zugehöriger Cylinder nicht zu gehöriger Cylinder	
4 Grätzbrenner 14''	10/100	15,6	2,5	50,6	10/100	14,1	2,9	30,0	10/100	8,2	3,7	19,8	10/100	9,1	3,4	33,0	Zugehöriger Cylinder nicht zu gehöriger Cylinder	
5 Reform-Rundbren. 14''	10/100	14,6	3,0	37,0	10/100	14,0	3,0	36,0	10/100	7,9	4,3	15,0	—	—	—	—	Bei 5 cm. Erhöhung zeigte sich keine besondere Besserung.	
6 Derselbe, Cylinder um 4 cm. erhöht.	10/100	15,7	3,0	40,7	10/100	14,7	2,8	29,8	10/100	9,3	3,9	15,3	—	—	—	—	Bei 5 cm. Erhöhung brannutes die Lampen schon sehr unruhig.	
7 Reform-Rundbrenner 14'' o. Dr.	10/100	15,2	2,7	14,6	10/100	12,1	3,2	16,2	10/100	9,8	3,5	15,2	—	—	—	—	Bei 5 cm. Erhöhung brannutes die Lampen schon sehr unruhig.	
8 Derselbe, Cylinder um 4 cm. erhöht	10/100	16,3	2,7	20,4	10/100	14,8	2,8	20,0	10/100	10,0	3,4	15,2	—	—	—	—	Bei 5 cm. Erhöhung zeigte sich keine besondere Besserung.	
Russisches Petrol																		
Bustenari-Petrol																		
Cämpina-Petrol																		
Kosmosbrenner																		
1	Ohne Veränderung m. Kosmoscyl. mit Grätzcylinder	10/100	9,6	4,3	22,1	10/100	5,1	4,8	8,5	10/100	5,1	4,8	8,5	10/100	8,9	3,8	15,3	Rückgang %
2	mit Grätzcylinder	10/100	12,5	3,4	25,9	10/100	10,3	3,7	15,6	10/100	10,3	3,7	15,6	10/100	13,3	3,0	12,3	Rückgang %
3	mit Kolpak mit Kosmoscylinder	10/100	13,5	2,9	9,9	10/100	11,0	3,0	24,2	10/100	11,0	3,0	24,2	10/100	13,0	2,7	17,3	Rückgang %

vorwärmung und des verstärkten Zuges (also Zylinderkonstruktion und Höhe) zu entnehmen.

Das Endergebnis dieser Versuche war, dass der hohe C-Gehalt des Buştenari-Petrols zur günstigen Verbrennung einer ausreichenden und vor allem entsprechend vorgewärmten Luftmenge bedarf.

Dann verwandelt sich der scheinbare Nachteil in den grossen Vorteil, denn der ins Glühen gebrachte C. giebt eine vollständig weisse und intensiv leuchtende Flamme.

Drastisch kommt dies zum Ausdruck, wenn man auf die gew. 10^{mm} und 14^{mm} Rundbrenner eine Metallkappe setzt, welche die zuströmende Luft einer intensiven Vorwärmung aussetzt, und auch den Querschnitt der Flamme verjüngt, was zur Temperatursteigerung der Flamme führt. Die auf solche Weise erzielten Ergebnisse verdeutlicht Tabelle 7.

Hier haben wir den zweiten gangbaren aussichtsvollen Weg. Auf diesem Wege kann ohne grosse Veränderung das einmal vorhandene Kleid dem Petrol angepasst werden, ohne dass dessen Gliedmassen zum Opfer fallen müssen, und zwar um so leichter, als auch alle Petrolsorten davon nur gewinnen können.

Der erste Weg dagegen birgt noch für die Zukunft andere Verwertungsmöglichkeiten für das Buştenari-Rohöl und soll daher nicht verlassen, sondern entsprechend ausgebaut werden, um zum Ziele zu gelangen.

Wenn ich auch nur das Buştenari-Rohöl besprochen habe, so ist die Bedeutung des dargelegten denn noch grösser, da ein bedeutender Teil der Rohöl produzierenden Terrains Rumäniens z. B. Baicoi, Moreni ein dem Buştenari-Rohöl ähnliches Produkt liefern und für diese gilt daher dasselbe, wie für das untersuchte Material.

Zum Schluss muss ich noch hervorheben, dass das Material für meinen Vortrag nicht die Leistung eines Einzelnen, sondern einer Serie von Kollegen und Mitarbeitern ist, deren hier gedacht werden möge. Das sind die Kollegen HIRSCH und Dr. WISCHN, sowie die Mitarbeiter Dr. SCHRÖTER und Dr. HAUSMANN.

EINE UNTERSUCHUNG DES ERDÖLS VON SURACHANY

VON
ARNOLD PREDIT

MITTEILUNG AUS DEM CHEMISCHEN LABORATORIUM DER BAKKER ABTEILUNG DES
KAISERLICHEN RUSSISCHEN TECHNISCHEN VEREINS¹⁾.

Das helle Erdöl von Surachany, welches auch unter dem Namen „die weisse Naphtha“ bekannt ist, unterscheidet sich stark von den übrigen kaukasischen Erdölen. Wie bekannt, werden die Erdöle von Biby-Eybat und Balachany als dunkle Flüssigkeiten von dem Sp. Gew. 0,840 bis 0,910 gewonnen.

Das Erdöl von Surachany, welches als Auflöser und Begleiter des an diesem Orte ausströmenden und unter hohem Drucke gewonnenen Erdölgases betrachtet werden kann, stellt eine leicht bewegliche theegelbe bis wasserhelle Flüssigkeit dar, welche das Sp. Gew. von 0,770 bis 0,785 besitzt.

Den oberen Sandschichten von Surachany entströmt ein brennbares Gas, dessen Hauptbestandteil von BUNSEN als Methan festgestellt wurde. Bei tieferen Bohrungen ist man auf Sandschichten gestossen, denen das Gas mit einem so hohen Drucke entströmte, dass die Arbeiten eingestellt werden mussten. Erst seit 1903 datiert die rationelle Ausbeutung des Surachany'schen Erdölgases und des hellen Erdöles.

Bei der Tiefe von 250–400 Metern wird das Gas unter dem Drucke von 30–50 Atmosphären gewonnen und der Druck des Gases für Heizzwecke auf 2 Atmosph. reduziert, jedoch kommt es öfters zu eruptionsartigen Ausbrüchen, bei denen grössere Massen Erdölgas, Schlamm und helles Erdöl mit einer gewaltigen Kraft von einigen hundert Atmosphären emporgeschleudert worden sind.

¹⁾ Eine ausführliche Schilderung der präparativen Schwierigkeiten der von mir gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Ing. HERR ausgeführten Untersuchung ist in den Mitteilungen der Bakker Abteilung des Kaiserlichen Russischen Technischen Vereines, 1906, erschienen.

Die von mir den Gas-pipe-line entnommenen und analysierten Gasproben enthielten:

93—95% Methan

2— 3% Schwere durch $S_2O_3H_2$ absorbierbare Kohlenwasserstoffe.

2— 4% Kohlensäure und

0,5— 1% Stickstoff als Rest bestimmt, welcher jedoch, an Gehalt an den Gasen der Helium-Gruppe nicht untersucht worden ist.

Das helle Erdöl aus dem Bohrloche No. 4 der Gesellschaft Gebrüder Mirsow, welches der Untersuchung unterlag, zeigte das Sp. Gew. 0,782 bei 15° C. Der Schwefelgehalt betrug 0,004%. Die Jodzahl nach HOBL. 2,9.

Mit Phenolphthalein zeigt das Erdöl eine schwach saure Reaktion. 100 cm³. Erdöl nach HOLDE mit Alcohol extrahiert, wurden mit 1,1 ccm. $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge neutralisiert.

Der Elementaranalyse nach enthält das Erdöl:

Substanz:	0,2431 g.	Berechnet für $C_n H_n$:
Gefunden: CO_2	0,6635 g. C—85,65%	C—85,71%
H_2O	0,3137 g. H—14,46%	H—14,29%

Mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure werden 0,2% des Erdöls verharzt.

Eine fraktionierte Destillation mit dem LINNEMANN'schen Siedeaufsatz, welcher mit drei Platinnetzen versehen war, wurde mit 1500 gr. geführt. Die Resultate der ersten Fraktionierung sind unter I angeführt, die der wiederholten Fraktionierung der durch die erste Fraktionierung erhaltenen Destillate unter II:

	I.	II.
Bis 100°	5%	9,0%
100°—110°	8,1%	8,6 „
110°—120°	12,0 „	7,3 „
120°—130°	8,5 „	10,0 „
130°—140°	10,8 „	9,2 „
140°—150°	10,0 „	10,5 „
150°—160°	11,7 „	9,9 „
160°—170°	8,0 „	8,5 „
170°—180°	6,0 „	6,3 „
180°—190°	6,1 „	3,7 „
190°—200°	3,5 „	3,7 „
Rückstand . . .	8,8 „	11,8 „
Gase und Verlust . . .	1,5 „	1,5 „

Der Rest der zweiten fraktionierten Destillation wurde aus einem kleineren KÖlbchen umdestilliert und gab:

200°—220°	5%
220°—270°	5,2%
270°—320°	0,5%
Rückstand . . .	0,9%

Aus der zweiten fraktionierten Destillation konnten Zusammengestellt werden:

I. Benzin bis 100° . . . Sp. Gew. 0,714	9%
II. Benzin " 0,752	7%
III. Benzin " 0,7615	22%
Leuchtpetroleum . . . " 0,796	Flammpkt. 28°C 60,6%
Rückstand	1,4%

Seinen physikalischen Eigenschaften nach nähert sich das Surachany'sche Erdöl einem leichten amerikanischen Erdöle, und wäre demnach aus Kohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe zusammengesetzt. Ein höherer Kohlenstoffgehalt der Elementaranalyse nach spricht jedoch für die Anwesenheit der Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n}$. Ein höherer Kohlenstoffgehalt könnte jedoch auch durch die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe entstehen. Aromatische Kohlenwasserstoffe wurden auch in den Erdöldestillaten nachgewiesen.

Zu diesem Zwecke wurden die mit GLYNSKY'S Siedeaufsatz viermal fraktionierten, und in dem Intervalle von 5° C entnommenen Destillate, zur Entfernung der ungesättigten Verbindung mit 10 Gewichtsprozenten konz. Schwefelsäure bearbeitet, und dann auf mit $\frac{1}{3}$ Volum Nitriergemisch (150 T. konz. Schwefelsäure und 100 T. Salpetersäure 40° Bé) zur Abscheidung der aromatischen Verbindungen behandelt.

Durch die Einwirkung der konz. Schwefelsäure konnten jedoch Sulfosäuren gebildet werden, welche aus dem Säuregudron schwierig abzuscheiden sind, ausserdem war der Gehalt an ungesättigten Verbindungen so gering, dass zur vollständigen Abscheidung der aromatischen Verbindungen die betreffenden Destillate direkt mit dem Nitriergemisch behandelt wurden.

Benzol und Toluol konnten nur in verschwindend geringen Quantitäten nachgewiesen werden.

Eine grössere Ausbeute der Nitroverbindungen mit dem oben angeführten Nitriergemisch wurden aus den Destillaten 125°—143° erhalten.

Aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurde ein krystallinisches Nitroprodukt mit einem konstanten Schmelzpunkte 132° erhalten, der dem 2, 5, 6 m-Trinitroxylol entspricht. Der anfängliche Schmelzpunkt der Rohkrystalle $140-145^{\circ}$ könnte durch einen geringen Gehalt an o- und p-Xylole oder niedrigeren Nitrierungstufen des m-Xylole bedingt sein.

Es konnte mit dem oben angeführten Nitriergemische mit einer Salpetersäure von 40° Bé aus den Destillaten über 145° krystallinische Verbindungen nicht ausgeschieden werden. Es wurden daher die Destillate bis 200° mit dem dreifachen Volumen eines Nitriergemisches, bestehend aus 150 T. konz. Schwefelsäure und 100 T. rauchender Salpetersäure behandelt. Das Nitrieren wurde in einem Scheidetrichter unter starkem Schütteln ausgeführt. Aus dem Destillate $150-154^{\circ}$ wurde durch längeres Schütteln eine dichte Masse abgeschieden, die aus Krystallen und einem gelblichen Öle bestand.

Die grösste Ausbeute an Krystallen wurde aus der Fraktion $160-167^{\circ}$ erhalten. Das Destillat $171-182^{\circ}$ erwärmte sich so stark, dass es abgekühlt werden musste. Es bildete sich mehr ein rotes Öl und weniger Krystalle. Aus den höheren Destillaten schieden sich nur ölige Produkte aus. Nach einem dreifachen Umkrystallisieren aus Menthol, der von dem Nitroslabfiltrierten Krystalle wurde ein krystallinisches Produkt von dem Schmelzpunkt $231^{\circ}-232^{\circ}$ erhalten, welches dem Trinitromesitylen entspricht. Die Ausbeute an diesem Produkte wurde in den Destillaten $151-172^{\circ}$ zu $3\frac{1}{2}\%$ gefunden, das einem Gehalte von $0,2\%$ an Mesitylen in dem Rohöle entsprechen würde. Das Produkt mit dem konstanten Schmelzpunkte $231-222^{\circ}$ wurde der Elementaranalyse unterworfen.

Substanz:	0,1969 g.	Berechnet
Gefunden: CO_2	0,3032 g. = C — $42,00\%$	$42,43\%$
H_2O	0,0545 g. = H — $3,10\%$	$3,53\%$
Substanz:	0,2103 g.	

Gefunden 30,3 ccm. feuchter Stickstoff bei $772,3$ m/m und 19° , was dem Gehalte von $16,83\%$ an Stickstoff entspricht. Wenn wir die Resultate zusammenstellen, haben wir:

Gefunden	Trinitromesitylen
C — $42,00\%$	$42,35\%$
H — $3,10$ „	$3,53$ „
N — $16,83$ „	$16,47$ „
O — $37,65$ „	$37,65$ „
<u>99,58</u>	<u>100,00</u>

Pseudocumol konnte nicht bestimmt nachgewiesen werden.

Es wurde konstatiert, dass die Destillate von 182° – 220° einen deutlichen Naphthalingeruch besaßen. Die genannten Destillate wurden mit $\frac{1}{2}$ Volumen konz. Schwefelsäure und darauf mit Natronlauge gewaschen. Es wurde der Versuch gemacht, Naphthalin vermöge einer mit 4 Volumen Wasser verdünnten Salpetersäure zu Phtalsäure zu oxydieren. Nach 4 Stunden andauerndem Erhitzen von 10 ccm. der Kohlenwasserstoffe 182 – 220° mit 40 ccm. verdünnter Salpetersäure schied sich in allen Fällen ein Niederschlag, als dessen Ausbeute für das Destillat 205 – 210° am grössten war.

Der Niederschlag war nur teilweise wasserlöslich. Der Schmelzpunkt des Niederschlages wurde von 100 – 200° bestimmt, und könnten darin verschiedene Oxydationsprodukte vermutet werden. Der Niederschlag wurde einer Sublimation unterworfen, und die hierbei erhaltenen nadelförmigen Kryställchen von dem Schm. Punkte 126 – 128° stellten wahrscheinlich das Phtalsäureanhydrid dar, es lag aber bei dieser Reaktion zu wenig Substanz vor, um bestimmt auf die Anwesenheit des Naphthalins aus der Reaktion mit Salpetersäure zu schliessen.

Es wurde nun weiter versucht, das Naphthalin in der Form des Naphthalinpicrats mit dem Schmelzpunkte 149° auszuschcheiden.

In den Destillaten 170 – 220° wurde Pikrinsäure durch Erwärmen aufgelöst. Nach dem Abkühlen der Destillate 172 – 192° wurde in dem Niederschlag reine Pikrinsäure erhalten mit dem Schmelzpunkte 122° . Aus den Destillaten 205 – 210° fällt das Pikrat in der Gestalt gelblich glänzender Nadeln aus. Auf 100 gr. Destillat wurden nicht über $0,1$ – $0,2$ gr. Pikrinsäure angewandt.

Das Pikrat, auf der Tonplatte abgepresst, hatte den Schmelzpunkt 131° . Vorsichtig aus warmem Alkohol umkrystallisiert zeigten die Pikratkrystalle den Schmelzpunkt 145° . Das umkrystallisierte Pikrat wurde durch Behandeln mit ammoniakalischer wässriger Lösung beim Kochen zersetzt, wobei sich das Naphthalin frei abscheidet. Abfiltriert und zwischen Uhrgläsern sublimiert, besass es die dem Naphthalin charakterisierenden Eigenschaften.

Zum Nachweise des Naphthalins in Bakuer Erdölen können rohe Destillate von 190° – 220° benützt werden, und es könnte an dieser Stelle der Vorschlag gemacht werden, den Nachweis des Naphthalins vermittels der Reaktion mit Pikrinsäure als eine qualitative Reaktion für das russische Leuchtöl zu betrachten.

Da nun in den rumänischen Erdölen ein Gehalt an aromatischen Verbindungen nachgewiesen werden ist, musste die Reaktion auch für das rumänische Leuchtöl zutreffen. Versuche in dieser Richtung hatte ich nicht die Gelegenheit auszuführen.

Der Nachweis von Cyclomethylenen war mit grösseren Schwierigkeiten verknüpft. Nach mehrmaligem Fraktionieren konnten die Destillate mit den für die Erdölfractionierungen empfohlenen Siedeaufsätzen von GLYSSKY und LE BEL-HEXINGER nicht mit einem Siedepunkte, der in dem Intervalle von $2 - 3^\circ$ liegen würde, erhalten werden. Zweckentsprechende Resultate wurden jedoch mit dem Kolonnenaufsatz von MONEE in der von Dr. HERR geänderten Form erhalten. Der Aufsatz wurde aus dem äusseren Mantel eines Liebigschen Kühlers konstruiert, in dem einer von dessen seitlichen Aufsätzen abgeschmolzen wurde. Der Siedeaufsatz wurde $600-1000^m/m$ lang gewählt, mit grobem Bleischrot gefüllt und mit Asbest und Watte stark umwickelt, um dem Abkühlen vorzubeugen.

Die mit Nitriergemisch behandelten Destillate wurden mit konz. Salpetersäure behandelt, um die Verbindungen der Pentamethylenreihe zu isolieren. Wie bekannt, sind diese Verbindungen nach MARKOWNIKOW leicht durch konz. Salpetersäure angreifbar. Ein Erwärmen der Destillate wurde nur bei den Destillaten $135-140^\circ$ und darüber bemerkbar, so dass der Gehalt an Verbindungen der Pentamethylenreihe in der Destillaten bis 135° nicht hoch gerechnet werden kann. Nach dem Behandeln mit konz. Salpetersäure wurden die Destillate mit Natronlauge und Wasser gewaschen, über metallisches Natrium destilliert und darauf 4-5 mal mit dem Kolonnenaufsatz fraktioniert.

Es ist hierbei zu bemerken, dass bei der Einwirkung der chemischen Agentien die Quantität der in Arbeit gewonnenen Destillate nicht merklich abnahm. Aus der Widerstandsfähigkeit der Destillate dieses Erdöles könnten zwei Schlüsse gezogen werden: wir hatten in den Händen Naphthene oder Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe. Um diese Frage exakt zu beantworten, mussten die Kohlenwasserstoffe der Hexamethylenreihe abgeschieden und chemisch identifiziert werden, da aus der Elementaranalyse allein bei der komplizierten Zusammensetzung der betreffenden Kohlenwasserstoffe nicht beurteilt werden kann.

Nach wiederholter Fraktionierung wurden folgende der von

MARKOWNIKOW dargestellten Naphthenen entsprechende Destillate mit einem konstanten Siedepunkte in den angegebenen Temperaturintervallen erhalten: 80—82° — Cyclohexan, 100—101° — Methylhexamethylen, 116—120°, die das Oktanaphthen enthalten sollte, dessen Eigenschaften noch nicht genügend charakterisiert sind, 135—137° — Nonanaphthen, nach KONOWALOW Hexahidropseudocumul und 160—164° Decanaphthen, mit dessen Abscheiden wir uns auch begnügen mussten, weil die höheren Homologen noch nicht genügend charakterisiert sind.

Die erhaltenen Kohlenwasserstoffe hatten das Sp. Gew.:

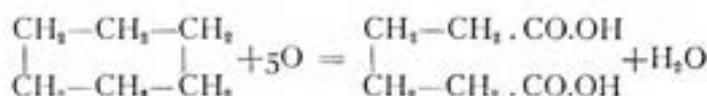
Frakt.

80—82°	0,7256/22° (0,7650/15°)	mit Pyknometer	
100—101°	0,7560/20° (0,7624/17,5°)	"	
116—120°	0,7506/21° (0,7503/18°)	"	MENDELEJEV
135—137°	0,7634/22°	"	"
160—164°	0,785 1/21,1	"	"

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, dass die Fraktion des Hexamethylens dem Sp.Gew. nach nicht nur reines Hexamethylen enthält. Die den Naphthenen entsprechenden Sp. Gew. sind in Klammern angeführt. Der Elementaranalyse wurden folgende Fraktionen unterworfen:

Frakt.	G e f u n d e n				Berechnet für
	100—101°	160—164°	100°—101°	160—164°	
Substanz	0,0941	0,2016			
CO ₂	0,2940	0,6330	C	85,21	85,63
H ₂ O	0,1201	0,2505	H	14,31	14,35
					85,71
					14,29

Das Methylhexamethylen kann am besten nach SPINDLER durch sein Bromid charakterisiert werden; 12,3 ccm. des Kohlenwasserstoffs wurden succesiv mit 25 ccm. Brom behandelt unter Zufügung von 1/2 gr. Aluminiumbromid. Nach zwei Tagen wurde das Bromid in geringer Ausbeute erhalten, es zeigte aus reinem Benzol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 179—180° (nach SPINDLER 182—183). Charakteristisch für das Hexamethylen ist die Oxydation mit Salpetersäure zu Adipinsäure. ASCHAS und darauf MARKOWNIKOW haben gezeigt, dass bei einer 60 Stunden andauernden Behandlung der bei 80° abgeschiedenen Fraktion mit dem vierfachen Volumen Salpetersäure 1,40 Adipinsäure erhalten wird nach der Reaktion:



40 ccm. des Kohlenwasserstoffes mit dem Siedepunkte 80–82° wurden während 65 Stunden mit 4 Volumen Salpetersäure 40° Bè behandelt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen und die wässrige Schicht von dem nitrierten Öle (12–15%) getrennt, und einige Male mit Wasser auf dem Wasserbade abgedampft bis der Rückstand keine Salpetersäurereaktion zeigt. Die erhaltene krystallinische Substanz wurde auf einer Tonplatte von dem anhaftenden Öle befreit und aus Wasser umkrystallisiert.

Aus 40 ccm. wurde 2,69 gr. Substanz erhalten, die den Schmelzpunkt 147–148° besass und folgende Zusammensetzung hatte :

Substanz :	0,1922 gr.	Berechnet:
Gefunden: CO ₂ —	0,3475 gr. = 49,27% C	49,31% C
H ₂ O—	0,1214 gr. = 7,08% H	6,85% H

Durch die Oxydation mit Salpetersäure wurde aus den höheren, den Naphthenkohlenwasserstoffen entsprechenden Fraktionen, ebenfalls krystallinische Verbindungen mit einem höheren Sauerstoffgehalte erhalten.

Der Elementaranalyse nach stimmt die Zusammensetzung des Erdöles von Surachany mit der Formel C₁₀ H₁₆ überein. Der Gehalt an den aus den übrigen schweren kaukasischen Erdölen isolierten Hexamethylen-derivaten wurde nachgewiesen, so dass das untersuchte Erdöl aus den Kohlenwasserstoffen der hydroaromatischen Reihe bestehend, betrachtet werden müsste.

Eine totale Umwandlung des spezifisch schweren kaukasischen Erdöles in Methan in den oberen Sandschichten von Surachany und benzinartige Produkte in den tieferen würde unwahrscheinlich erscheinen und könnte demnach das Erdöl von Surachany als Produkt einer fraktionierten Filtration nach dem Principe DAY's angenommen werden.

EXAMEN DES RÉSULTATS OBTENUS EN EMPLOYANT LE PROCÉDÉ LUDWIGG

POUR

L'EXTRACTION PAR L'ACÉTONE DES HUILES DE GRAISSAGE
CONTENUES DANS LES RÉSIDUS ROUMAINS (PĂCURA)

PAR

A. GUISELIN,

Tout récemment, un brevet a été pris par le dr. LUDWIGG, de Nuremberg, concernant la fabrication éventuelle des huiles de graissage. Dans ce brevet l'auteur prétend pouvoir extraire les huiles de graissage des résidus de pétrole par épuisements successifs au moyen d'acétone.

En effet, d'après l'auteur, les huiles de graissage sont totalement solubles, à l'exclusion des produits ordinairement éliminés par la distillation et le raffinage.

En voulant vérifier ces faits sur un résidu (păcura) provenant d'un pétrole brut de Buștenari, nous avons fait les constatations suivantes, tout à fait inattendues.

Par des épuisements successifs nous avons pu extraire 50^o/₁₀₀ d'un produit marron de bonne teinte, assez visqueux, s'attaquant très peu par l'acide sulfurique à 66° B. Sa densité était D_{15} 0,988.

La partie insoluble noire avait l'aspect d'une bitume très épais et était presque totalement soluble dans SO_2H_2 ; sa densité était D_{15} 0,934.

Comment expliquer qu'une huile extraite d'une păcura $d = 0,950$ par élimination des parties attaquables par l'acide sulfurique, produits ordinairement très denses, ait une densité aussi élevée que celle que nous indiquons ci-dessus?

Nous en avons cherché vainement l'explication et c'est parce que nous n'avons pas encore eu le loisir de l'étudier à fond que nous vous posons le problème.

Nous y ajouterons les données ci-après.

		Pâcura :	Soluble à l'acétone	Insoluble à l'acétone
Densité	D 15°	0,950	0,988	0,934
Couleur		Brune	marron	noire
Inflammabilité . .		160°		
Goudrons attaq. .		38%	15%	88%
Fluidité	{ D 15° D 35° D 50° D 75° D 100°	4°	4°	—
à l'ixomètre		15°	33°	1
BARBET		43°	81°	16
		142°	215°	53
		345°	365°	150

Si nous comparons ces résultats à ceux que nous avons obtenus avec les produits extraits en filtrant la pâcura sur de la terre argileuse et ceux que l'on obtient ordinairement par le simple raffinage avec 40% d'acide sulfurique :

		Pâcura raffinée à l'acide	Pâcura filtrée s/terre
Densité	D 15°	0,935	0,925
Couleur		orange	citron
Goudron		2	5
fluidité	{ D 15 D 35 D 50 D 75 D 100	7	15
à l'ixomètre		31	36
BARBET		63	80
		195	210
		420	490

Nous voyons premièrement que le traitement à la terre donne des produits identiques à ceux qui sont obtenus par raffinage.

À part les densités, qui sont différentes, les produits extraits à l'acétone ont des viscosités très sensiblement comparables aux autres huiles. On doit donc en déduire que l'élimination des produits attaquables par l'acide sulfurique donne dans un cas comme dans l'autre des huiles dites de graissage. Nous verrons plus loin que cette assimilation est impossible.

Nous n'avons pas poussé cette étude à fond faute de temps ; nous avons cependant eu le loisir de constater :

Qu'une huile de graissage provenant du raffinage de la pâcura par l'acide sulfurique est presque insoluble dans l'acétone et que la partie soluble, 12% environ, possède la densité de 0,997, pendant que l'insoluble n'a plus qu'une densité de 0,921.

De même une huile russe d'importation, très voisine de l'oléonapthe 00, était pratiquement insoluble et les 7% extraits possédaient encore une densité de 0,998.

Le résidu 93% avait subi une diminution notable de densité, il n'avait plus que 0,896 de densité au lieu de 0,907.

Les huiles dites de graissage extraites par les procédés couramment employés sont donc insolubles dans l'acétone et les produits extraits par le procédé Ludwig ne peuvent donc pas être assimilés à ces dernières, puisqu'elles sont totalement différentes.

Je laisse aux congressistes le soin d'expliquer ces anomalies et je serais très heureux si j'ai eu l'honneur de pouvoir les intéresser.

SUR LES PRODUITS BRUTS IMPORTÉS EN FRANCE

ET

LES DÉRIVÉS QUI EN SONT EXTRAITS

PAR

A. GUISELIN.

La communication que je vais avoir l'honneur de vous présenter a simplement pour but de vous donner un rapide aperçu des diverses qualités réclamées pour les matières brutes dont nous avons besoin en France pour produire les différents dérivés du pétrole qui y sont d'un usage courant.

L'importation de nombreuses huiles étrangères, provenant des sources les plus diverses, aurait rendu très difficile la spécification exacte des qualités que nous vous désignerons.

Nous nous bornerons donc à de rapides généralités sur les produits qui sont importés ou fabriqués en plus grande quantité et fatalement en ce qui concerne les modes de fabrication employés par l'industrie française nous serons d'une extrême réserve.

Notre but est simplement celui d'exprimer en quelques mots l'étendue de nos besoins et quels sont actuellement les moyens dont nous disposons pour y suffire. Les distractions multiples que m'impose la fonction dont le groupe français m'a honoré ne m'ont pas permis de préparer en temps voulu cette communication.

Elle n'a donc pu être publiée par les soins du comité d'organisation roumain.

Je ne pourrai donc pas retenir trop longuement votre attention par la lecture des analyses et je passerai très vivement sur ces points, que vous aurez le loisir d'étudier plus tard.

PÉTROLES BRUTS

Jusque dans ces dernières années, les pétroles bruts importés en France provenaient exclusivement de Pensylvanie et de Russie. Il y a dix ans, ils avaient à peu près les compositions suivantes.

Brut américain (Pensylvanie) d = 0,799						Distillat russe I = 31° d = 0,831					
Fractionnements au 1/2, en poids											
Ebullition pris dans le liquide			Ebullition pris dans le liquide			Ebullition pris dans le liquide			Ebullition pris dans le liquide		
No.		d	I	No.		d	I	No.		d	I
1	— à 140	0,687	—	1	— à 183	0,777	—				
2	140 » 155	0,715	—	2	183 » 190	0,782	—				
3	155 » 173	0,730	—	3	190 » 198	0,790	21				
4	173 » 190	0,743	15	4	198 » 206	0,794	25				
5	190 » 209	0,755	20	5	206 » 213	0,799	31				
6	209 » 229	0,764	32	6	213 » 221	0,816	37				
7	229 » 240	0,773	47	7	221 » 228	0,810	42				
8	240 » 275	0,780	48	8	228 » 235	0,817	50				
9	275 » 294	0,790	60	9	235 » 243	0,822	57				
10	294 » 320	0,795	76	10	243 » 251	0,826	65				
11	320 » 343	0,804	86	11	251 » 258	0,829	69				
12	343 » 370	0,812	91	12	258 » 265	0,834	74				
13	370 » 390	0,820	101	13	265 » 271	0,835	79				
14	390 » 404	0,828	100	14	271 » 280	0,843	84				
15	404 » 408	0,830	90	15	280 » 292	0,847	100				
16	408 » 415	0,839	57	16	292 » 307	0,852	103				
17	415 » 420	0,832	39	17	307 » 321	0,857	111				
18	420 » —	0,834	26	18	329 » 361	0,863	124				
19	— » —	0,836	21	19	— » —	0,906	160				
	Huile	2,96 %	0,830	—	20	distillé à l'appareil					
	Coke	0,64 »				REGNAULT donne					
	Pertes	1,50 »				10% de résidu à +390°C.					

Ces pétroles n'ont pas varié beaucoup de composition, surtout les distillats russes, les bruts américains sont très souvent moins riches en produits légers et se comportent différemment au crackingage.

Au moment de l'accroissement subit de consommation, dû au développement subit de l'automobilisme, le produit en essences des bruts américains devint trop faible et les importations d'essences américaines et russes devinrent très importantes.

Possédant toutes des compositions différentes de celles qui étaient demandées par l'automobilisme, elles devaient subir des rectifications successives dans les simples appareils distillatoires français.

Il rentre maintenant des essences, probablement rectifiées dans

des appareils spéciaux, qui possèdent une homogénéité suffisante pour pouvoir être employées directement après raffinage et mélange.

Brut américain provenance Standard-Oil d = 0,804					Brut américain provenance Philadelphie d = 0,804				
No.	Fract. au 1/30 en poids		Densité à +15°	Infl.	No.	Fract. au 1/30 en volume		Densité	Infl.
	Temp.	d'ébull.				Temp.	d'ébull.		
1	90	à 123	0,697	—	1	—	à 105	0,684	—
2	123	» 145	0,724	—	2	105	» 122	0,608	—
3	145	» 166	0,738	—	3	122	» 131	0,725	—
4	166	» 176	0,751	—	4	131	» 151	0,740	—
5	176	» 193	0,761	35	5	151	» 165	0,750	15
6	193	» 211	0,771	44	6	165	» 182	0,761	22
7	211	» 225	0,780	50	7	182	» 202	0,771	30
8	225	» 245	0,788	65	8	202	» 222	0,781	54
9	245	» 263	0,799	87	9	222	» 247	0,792	68
10	263	» 280	0,806	95	10	247	» 253	0,802	84
11	280	» 291	0,812	105	11	253	» 284	0,811	99
12	291	» 320	0,820	120	12	284	» 303	0,820	114
13	320	» 337	0,827	125	13	303	» 320	0,825	95
14	337	» 350	0,831	—	14	320	» 331	0,829	40
15	—	» —	0,833	—	15	331	» 332	0,828	»
16	—	» —	0,834	—	16	332	» 377	0,821	»
17	—	» —	0,838	—	17	377	» 340	0,796	»
18	—	» —	0,839	—	18	340	» 300	0,813	»
19	—	» —	0,837	—	19	300	» —	0,833	»
	Huile	1,60 %	0,856			Huile	2 %	0,848	»
	Coke	1,20 »				Coke	1,5 »		
	Pertes	2,20 »				Pertes	1,5 »		

Fractionnement au 1/30 en Pd. d'une essence (importée) américaine d = 0,778	1 d = 0,634		Fractionnement au 1/30 en poids d'une essence américaine d = 0,692 importée en France	1 d = 0,642 Distillant de		Fractionnement au 1/30 en poids d'une essence russe importée en France d = 0,722	1 d = 0,680	
	2	3		2	3		2	3
4	» 0,640 ⁶	» 0,648 ⁶	4	» 0,652	60 à 65	4	» 0,690	
5	» 0,654 ⁴	» 0,658 ⁴	5	» 0,658	65 » 69	5	» 0,696	
6	» 0,663	» 0,663	6	» 0,665	69 » 73	6	» 0,701	
7	» 0,671	» 0,671	7	» 0,671	73 » 75	7	» 0,705	
8	» 0,680	» 0,680	8	» 0,674	75 » 78	8	» 0,709	
9	» 0,689	» 0,689	9	» 0,680	78 » 82	9	» 0,715	
10	» 0,695	» 0,695	10	» 0,687	82 » 85	10	» 0,718	
11	» 0,700	» 0,700	11	» 0,691	85 » 88	11	» 0,721	
12	» 0,703 ⁸	» 0,703 ⁸	12	» 0,696	88 » 91	12	» 0,724	
13	» 0,710	» 0,710	13	» 0,701	91 » 94	13	» 0,727	
14	» 0,716	» 0,716	14	» 0,705	94 » 98	14	» 0,731	
15	» 0,719 ⁸	» 0,719 ⁸	15	» 0,711	98 » 103	15	» 0,733	
16	» 0,723 ⁵	» 0,723 ⁵	16	» 0,717	103 » 106	16	» 0,737	
17	» 0,730	» 0,730	17	» 0,722	108 » 113	17	» 0,739	
18	» 0,739	» 0,739	18	» 0,728	113 » 121	18	» 0,742	
19	—	—	19	» 0,735	121 » 132	19	» 0,746	
Pertes			Pertes	» 0,745	132 » 154	Pertes	» 0,750	
				» 0,769	154 » 2		» 0,758	
							» 0,770	

Depuis 4 à 5 ans la Roumanie a pris une place importante dans les importations françaises de distillats et d'essences; ces distillats, obtenus au moyen de distillats additionnés de păcura

ou résidus, doivent répondre à certaines conditions, imposées par les douanes françaises dans le but d'obliger les raffineurs au travail complet de ces huiles. La proportion de résidus ajoutée est calculée pour ramener à 90% le rendement de ces bruts en huiles lampantes.

Ces dispositions douanières viennent d'être modifiées récemment dans la nouvelle convention franco-roumaine et ont été ramenées dans des limites plus conformes à l'esprit de la loi, qui désire simplement égaliser les diverses qualités de bruts naturels ou artificiels qui sont susceptibles d'entrer en France.

Par ces nouvelles dispositions les avantages de qualité des distillats russes sont légèrement balancés par des avantages de rendement, mais les pétroles bruts américains restent favorisés puisque le rendement minimum de 90% imposé à tous les bruts comprend pour les bruts américains toute la gamme des produits qui peuvent distiller de 0° à 350° et que sont considérés comme huiles lampantes dans les pétroles roumains seulement les produits qui distillent au-dessus de 150°.

Les anciennes conditions qui obligeaient à pousser la distillation dans l'appareil REGNAULT jusqu'à 350° Cent. (le réservoir du thermomètre plongé dans le liquide) forçaient les importateurs à l'introduction dans leurs distillés de grandes quantités d'un produit (păcura) d'une valeur insignifiante pour le commerce français, puisqu'après redistillation ce produit est difficilement assimilable aux mazouts russes utilisés couramment sur les chemins de fer français comme huile à cylindre.

Les modifications récentes doivent donc être bien accueillies par les deux pays. Nous donnons ci-dessous le texte administratif de la nouvelle loi :

Sont admis au régime des huiles minérales brutes No. 197 du tarif des douanes de France les distillats répondant à la formule ci-après : liquide brun noirâtre, ne contenant pas de produits distillant avant 125° centigrades et ne brûlant pas dans des lampes d'un usage courant. Densité du distillat à la température de 15° supérieure à 0,820.

Mazout ou résidu 10% au moins, 70% au plus.

Densité du résidu après distillation à l'appareil REGNAULT jusqu'à 300° centigrades : 0,900 au moins à la température de 15° C.

Densité du liquide distillé à 15° centigrades supérieur à 0,810.

Nous vous donnons ci-dessous 2 analyses de distillats roumains de provenances différentes, répondant le 1-er aux anciennes conditions exigées par les douanes françaises et le second aux nouvelles.

Distillat roumain (ancien)				Distillat roumain (nouveau)							
Fractionnement au $\frac{1}{20}$ en volume											
$d = 0,830; l = 31$				$d = 0,827; l = 31$							
No.	Températ. en degrés	d'ébull. cent	Densité à +15°	Infl.	No.	Températ. en degrés	d'ébull. cent	Densité à +15°	Infl.		
1	147	à	155	0,777	—	1	—	à	139	0,775	—
2	155	"	163	0,783	—	2	139	"	148	0,782	—
3	163	"	173	0,786	22	3	148	"	152	0,784 ²	—
4	173	"	176	0,790	27	4	152	"	155	0,784	—
5	176	"	178	0,794	31	5	155	"	161	0,790	—
6	178	"	182	0,798	35	6	161	"	163	0,793 ³	—
7	182	"	193	0,802	40	7	163	"	168	0,793	—
8	193	"	198	0,807	45	8	168	"	174	0,800	30
9	198	"	208	0,812	49	9	174	"	181	0,806	37
10	208	"	217	0,815	50	10	181	"	190	0,812 ⁵	41
11	217	"	225	0,823	63	11	190	"	197	0,818 ⁶	46
12	225	"	230	0,826	66	12	197	"	200	0,823 ⁵	53
13	230	"	241	0,832	72	13	200	"	212	0,831 ⁵	58
14	241	"	246	0,837	83	14	212	"	222	0,838 ⁸	67
15	246	"	265	0,842	94	15	222	"	235	0,850 ⁹	74
16	265	"	270	0,850	103	16	235	"	245	0,858	85
17	270	"	297	0,860	115	17	245	"	258	0,869	93
18	297	"	340	0,870	105	18	258	"	281	0,882	106
			Résidu d	= 0,935		19	281	"	315	0,897	120
									Résidu d	= 0,954	137

Essai à l'appareil REGNAULT

Résidu à 350°—14 %
d = 0,935

Résidu à 300°—11,8 d = 0,906
Distillé à 300 —87,4 d = 0,815

En même temps que des distillats la Roumanie importe en France des essences brutes dites „crude“; la densité élevée de ces produits a été pendant très longtemps un désavantage, mais l'augmentation sans cesse croissante de la consommation a fatalement amené les raffineurs à produire plus de produits forcément plus denses.

C'est pourquoi certaines essences roumaines fabriquées par des usines modèles peuvent entrer directement dans la consommation après l'opération du raffinage.

Nous donnons ci-contre l'analyse d'une essence „crude“ ayant besoin d'être rectifiée et à côté celle d'une essence de bonne composition.

ESSENCES ROUMAINES

Mauvaise fabrication d = 0,715				Bonne fabrication d = 0,718			
Fractionnement au 1/20 en volume				Fractionnement au 1/20 en volume			
No.	T d'ébull.		Densités	No.	T d'ébull.		Densités
1	25	à 64	0,659	1	64	à 64	0,666
2	64	» 69	0,667	2	64	à 65	0,670
3	69	» 72	0,675	3	65	» 70	0,681
4	72	» 75	0,684	4	70	» 73	0,689
5	75	» 78	0,690	5	73	» 76	0,696
6	78	» 82	0,695	6	76	» 78	0,702
7	82	» 84	0,700	7	78	» 81	0,706
8	84	» 85	0,707	8	81	» 84	0,712
9	85	» 88	0,711	9	84	» 86	0,717
10	88	» 91	0,716	10	86	» 88	0,722
11	91	» 93	0,720	11	88	» 90	0,725
12	93	» 97	0,725	11	90	» 92	0,730
13	97	» 100	0,730	13	92	» 93	0,733
14	100	» 103	0,733	14	93	» 96	0,736
15	103	» 108	0,738	15	96	» 100	0,740
16	108	» 115	0,743	16	100	» 103	0,743
17	115	» 120	0,748	17	103	» 105	0,746
18	128	» 133	0,757	18	105	» 111	0,750
19	133	» 190	0,778	19	111	» 125	0,754
20	190	— 2,5%	0,807	20	125	— 2,5%	0,773

La 1-ère laisse 12,5% de résidu à 120° très lourd.

» 2-me laisse 7 » de résidu à 120° léger.

AUTRES PRODUITS

En même temps que les matières brutes américaines, russes ou roumaines il est entré en France, surtout dans ces dernières années, des quantités importantes de produits raffinés venant de Pensylvanie, du Texas, de Galice et de Roumanie.

Le raffiné du Texas, blanc, à odeur camphrée agréable, avait une densité de 0,825 à +15° C. et une inflammabilité quelquefois supérieure à 40°. C'était un raffiné très homogène, répondant à la composition suivante :

Fractionnement au 1/20 en volume de raffiné du Texas

d = 0,826 ; l = 45°

No.	Temp. d'ébull.	Densité	Infl.	No.	Temp. d'ébull.	Densité	Infl.	
1	0	à 166	0,790	19	196	à 199	0,825 ¹	50
2	166	» 173	0,796	22	199	» 202	0,828 ²	53
3	173	» 175	0,799 ¹	25	202	» 206	0,832	57
4	175	» 177	0,802	29	206	» 209	0,834	60
5	177	» 178	0,806	33	209	» 214	0,838	64
6	178	» 185	0,810 ²	35	214	» 219	0,842	67
7	185	» 187	0,813 ³	40	219	» 224	0,846	72
8	187	» 190	0,816 ²	43	224	» 233	0,852	76
9	190	» 193	0,819 ⁶	45	233	» 245	0,860	81
10	193	» 196	0,822 ⁷	48	245	» —	0,877	

Ce pétrole, d'une belle teinte, introduit dans le midi et le sud-ouest de la France, a été livré pur. Ses qualités lampantes sont très différentes de celles des mêmes pétroles extraits des bruts de Pensylvanie.

Brûlé dans des becs ronds „Kosmos“ de 12 lignes, il donne une flamme maigre, fumeuse, très peu éclatante, qui le classe immédiatement dans la catégorie des pétroles ordinaires; sa belle teinte, son odeur et sa haute inflammabilité ont pu, le prix aidant, lui permettre de concurrencer certains pétroles de luxe de la région.

Il peut être mélangé à certains pétroles de Pensylvanie et, suivant le coupage employé, donner un pétrole de luxe passable.

Par l'Est de la France, certaines maisons de Galicie ont importé pendant ces dernières années des raffinés de qualités secondaires et possédant à peu près les mêmes propriétés lampantes que les pétroles du Texas, c'est-à-dire qu'ils ont une grande tendance à filer dans les lampes à becs ronds.

Nous donnons plus loin l'analyse de galiciens introduits par les maisons Fanto et Galizische Karpathen.

Fract. au $\frac{1}{20}$ en vol. de raffiné galicien importé en France.

No.	Ebullition	Densités
1	à 173	0,777
2	173 » 182	0,783
3	182 » 191	0,790
4	191 » 200	0,795
5	200 » 208	0,800
6	208 » 216	0,805
7	216 » 225	0,808
8	225 » 233	0,812
9	233 » 240	0,815
10	240 » 248	0,820
11	248 » 255	0,824
12	255 » 260	0,827
13	260 » 266	0,830
14	266 » 273	0,833
15	273 » 280	0,835
16	280 » 287	0,838
17	287 » 297	0,841
18	297 » 311	0,844
19	311 » 325	0,848
20	325 » —	0,855

Raffinés roumains

Dans ces derniers mois la Roumanie a commencé l'importation de raffinés qui sont très peu différents de ceux qui servent à la fabrication des distillats.

Cependant ces raffinés doivent avoir un point d'inflammabilité supérieur à $+35^{\circ}\text{C}$. et de ce fait sont moins riches en produits légers.

Raffinés russes

A certains moments ont été importés en France des raffinés russes de composition très homogène et de densités très faibles.

Raffinés américains.

Les raffinés dont l'importation est le plus considérable sont certainement les raffinés provenant de Pensylvanie.

Ces raffinés, classés d'après leurs teintes, possèdent tous des

points d'inflammabilité supérieurs à +35°, et brûlent parfaitement bien dans les becs „Kosmos“ de 12 lignes.

La qualité communément appelée „Snow White“ est incolore, la qualité „Water White“ est teintée, la qualité „Standard White“ est jaune paille.

En examinant les analyses ci-contre, il est visible de constater que tous ces produits retirés de bruts peu différents sont extraits dans des proportions très différentes.

Néanmoins, ces raffinés sont exempts des produits que l'on rencontre dans les raffinés ordinaires français et qui proviennent de la décomposition des huiles lourdes.

Raffinés américains.

Fractionnement au $\frac{1}{32}$ en volume.

„Water White“ d = 0,787				„Standard White“ d = 0,798			
No.	Temp. d'ébull.	Densité	Infl.	No.	Temp. d'ébull.	Densité	Infl.
1	0 à 166	0,756	—	1	0 à 148	0,752	—
2	166 » 170	0,759	—	2	148 » 162	0,755	—
3	170 » 172	0,761	20	3	162 » 170	0,759	19
4	172 » 182	0,767	30	4	170 » 180	0,762	24
5	182 » 186	0,769	33	5	180 » 190	0,767	30
6	186 » 191	0,771	38	6	190 » 203	0,773	35
7	191 » 197	0,774	44	7	203 » 213	0,777	42
8	197 » 203	0,775	50	8	213 » 223	0,781	51
9	203 » 210	0,780	55	9	223 » 233	0,789	59
10	210 » 215	0,783	59	10	233 » 247	0,790	66
11	215 » 216	0,784	65	11	247 » 257	0,801 ⁵	71
12	219 » 227	0,786	69	12	257 » 265	0,804	76
13	227 » 230	0,790	77	13	268 » 277	0,814	87
14	230 » 242	0,793	81	14	277 » 286	0,818	99
15	242 » 248	0,796	88	15	286 » 299	0,822	103
16	248 » 265	0,799	96	16	299 » 308	0,826	109
17	265 » 280	0,802	104	17	308 » 319	0,830	117
18	280 » »	0,808	106	18	319 » 320	0,834	132
19	— » —	0,814	122	19	320 » 330	0,846	145
20	— » —	0,828	—	28	— » —	—	—

„Snow White“

d = 0,786; I: 45°

Parfaitement incolore.
Fraction. au $\frac{1}{32}$ en Pds.

No.	d =
1	0,761
2	0,765
3	0,769
4	0,772
5	0,779
6	0,787
7	0,794
8	0,801
9	0,810
10	0,827

Ce pétrole peut être considéré comme le type du pétrole de luxe; malheureusement il ne peut être extrait des bruts que dans la proportion faible de 15 %, ce qui rend son prix de revient assez élevé.

La qualité courante est sans contredit celle que l'on dénomme ordinairement: Standard White French-Test.

„Standard White“

Ce pétrole ne peut entrer que dans la composition des pétroles ordinaires à cause de sa couleur et de sa tendance à altérer trop vivement les mèches, qui lui font donner une flamme d'une intensité très peu soutenue.

Cependant des mélanges bien calculés avec des coupages roumains ou russes peuvent ramener la qualité de la flamme dans des limites très acceptables. C'est-à-dire que de tels mélanges, brûlés dans des lampes Kosmos de 12 lignes bien conditionnées, peuvent donner une flamme très constante pendant 8 à 10 heures.

Nous avons remarqué très souvent que le roumain, qui brûle très difficilement dans nos lampes françaises, donne à certaines parties des huiles brutes américaines des qualités ordinairement très peu connues, puisqu'il est d'un usage courant en France de considérer tous les pétroles qui ne sont pas de Pennsylvanie comme de mauvais pétroles.

PRODUITS FABRIQUÉS

Ainsi qu'il l'a été défini par la Commission française, les différents produits retirés des matières premières importées en France sont : les essences, les pétroles, les huiles lourdes à gaz et les mazouts.

En France on ne fabrique pas d'huiles de graissage, certaines grosses maisons importent des produits tout fabriqués d'Amérique et de Russie et les vendent au commerce, qui les mélange dans les proportions les plus diverses.

ESSENCES

Les essences primitivement extraites de pétroles bruts américains avaient très peu d'emploi ; à peine étaient-elles utilisées dans les petites lampes à mèches cylindriques, qui en consommaient de très petites quantités.

L'industrie de l'automobilisme et les applications nouvelles de ce produit ont modifié depuis longtemps cet état de choses et la France a dû faire appel aux importations étrangères.

C'est ainsi que l'essence dite ordinaire possédait il y a 4 ou 5 ans des densités beaucoup plus faibles que celles qui sont admises maintenant et qui contiennent très peu de produits très volatils, actuellement très recherchés.

À l'ENGLER il distille :	Essence o-re d = 0,708	Essence o-re d = 0,730
	livrée vers 1900	livrée en 1907
avant 75°	15% d = 0,660	2 à 5
de 75 à 100°	25 » d = 0,680	25 » 35%
» 100 » 120	25 » d = 0,710	40 » 50 »
» 120 » 130	15 » d = 0,731	10 » 15 »
Résidu	20 » d = 0,747	15 » 20 »

L'un des débouchés les plus importants pour les essences est sans contredit l'automobilisme. Pour les mêmes raisons que celles que nous indiquions plus haut, la composition des produits employés pour cette industrie est très différente; suivant la saison, la marque à laquelle on s'adresse, elle varie constamment avec les progrès de l'automobilisme.

FRACTIONNEMENT EN VOLUME

Densité à +15°

À l'ENGLER il distille :	en 1902		1904		1907	
	0,696		0,705		0,717	
avant 75°	15% d = 0,661	25% d = 0,670	13% d = 0,673			
de 75 à 100°	45 » d = 0,670	45 » d = 0,700	47 » d = 0,704			
» 100 » 120°	25 » d = 0,722	20 » d = 0,729	25 » d = 0,734			
» 120 » 130	2 » d = 0,730	5 » d = 0,749	7 » d = 0,752			
Résidu	13 » d = 0,750	5 » d = 0,775	8 » d = 0,780			

	en 1904		1905		1906	
	0,705		0,711		0,716	
avant 75°	20% d = 0,675	18% d = 0,670	20% d = 0,680			
de 75 à 100°	45 » d = 0,698	44 » d = 0,700	57 » d = 0,715			
» 100 » 120°	20 » d = 0,725	22 » d = 0,729	10 » d = 0,743			
» 120 » 130	5 » d = 0,738	6 » d = 0,744	3 » d = 0,750			
Résidu	10 » d = 0,765	8 » d = 0,765	4 » d = 0,769			

	en 1904		1906		1907	
	0,707		0,709		0,718	
avant 75°	25% d = 0,670	21% d = 0,773	9% d = 0,678			
de 75 à 100°	35 » d = 0,698	52 » d = 0,700	44 » d = 0,704			
» 100 » 120	20 » d = 0,730	18 » d = 0,735	29 » d = 0,732			
» 120 » 130	5 » d = 0,741	5 » d = 0,740	8 » d = 0,743			
Résidu	15 » d = 0,760	2 » d = 0,765	7 » d = 0,762			

	en 1904		1906		1907	
	0,691		0,712		0,716	
avant 75°	55% d = 0,674	20% d = 0,675	22% d = 0,676			
de 75 à 100°	35 » d = 0,715	50 » d = 0,700	53 » d = 0,718			
» 100 » 120	5 » d = 0,745	20 » d = 0,737	15 » d = 0,726			
» 120 » 130	5 » d = 0,755	7 » d = 0,747	5 » d = 0,760			
Résidu		3 » d = 0,763	3 » d = 0,775			

Malgré les différentes compositions on peut admettre cependant, comme nous l'avons proposé dans la commission des définitions, que la majeure partie d'une essence pour moteur tend de plus en plus à distiller entre 75 et 125°, les parties passant avant 75° variant en quantité suivant les saisons, et le résidu à +125° toujours voisin de 10 à 15%.

Actuellement les causes qui différencient le plus les essences pour moteurs sont dues aux modes de raffinage et de rectification plus ou moins parfaits et aux origines même des produits. De 0,665 en quelques années, la densité s'est élevée à 0,720, par suite de l'introduction d'essences russes denses et d'essences roumaines encore plus denses.

Les grandes fabriques d'automobiles, dirigées par des hommes de science, font de moins en moins cas de la densité du produit et réclament surtout le fractionnement du produit.

Cette tendance, qui s'affirme de plus en plus, est à encourager; puisse-t-elle faire modifier la conduite actuelle des raffineries, toujours trop préoccupées de la densité des produits qu'elles distillent.

Les gros consommateurs d'essence réclament maintenant les fractionnements des produits qu'ils utilisent. Il est temps que le congrès sanctionne, après les modifications qu'il jugera utiles, ces propositions du groupe français déposées à Paris le 27 juillet dernier.

ESSENCES LÉGÈRES

Certaines industries qui utilisent les gaz produits par le barbotage de l'air dans les essences légères, soit pour produire l'éclairage, le chauffage des fers à souder, etc., exigent des essences très volatils, distillant en majeure partie avant 75°.

Malheureusement, au début de l'importation des pétroles ces produits étant exclusivement retirés des huiles américaines de Pensylvanie, leurs densités étaient excessivement faibles, 0,650 environ. Maintenant, lorsque l'on veut fournir les mêmes produits avec des bruts d'origines différents, on obtient fatalement des densités supérieures, qui donnent lieu à des contestations désagréables.

Certaines industries cependant sont amenées fatalement à se préoccuper du point d'ébullition; ce sont celles qui sont obligées de retirer les essences du produit total provenant de l'épuisement par l'essence de certaines matières grasses ou odorantes. Ces industries réclament des produits excessivement homogènes et pas trop volatils, à cause des pertes que ces produits entraînent, et pas trop denses, à cause de la dépense de vapeur excessive qu'il est nécessaire d'employer pour éliminer les dernières traces. — Un facteur important s'ajoute lorsqu'il s'agit de l'industrie des parfums, c'est l'odeur qui peut provenir de l'ori-

gine même du produit et de causes très diverses sur lesquelles nous ne pouvons nous étendre.

Dans ces applications les essences qui conviennent le mieux sont celles qui passent entre 75 et 100°.

ESSENCES LOURDES

Lorsque l'on rectifie les essences provenant d'une première distillation de pétroles bruts, il passe au-dessus de 125° des essences trop denses pour faire des essences commerciales et trop inflammables pour être ajoutées aux pétroles français, à cause du haut point d'inflammabilité exigé en France. Cette essence peut avoir un débouché.

Le prix de l'essence de térébenthine augmentant de jour en jour et l'esprit scientifique pénétrant de plus en plus dans tous les milieux, les raffineurs en ont profité pour écouler sous forme de succédanés de l'essence de térébenthine des produits possédant des points d'ébullition voisins et nommés White Spirit.

Malheureusement, les premières personnes qui eurent cette intéressante idée furent précisément les fraudeurs, gens plus préoccupés de l'obtention de gros bénéfices que de la qualité des produits; c'est pourquoi malgré tout persiste encore en France le clan des partisans des White Spirit lourds, denses de 0,800 à 0,810 et 0,820; lorsqu'ils arrivent à ces densités, ce sont de véritables pétroles qui n'ont plus rien de commun avec la térébenthine.

Ces White Spirit lourds sont donc pour la fraude parce qu'ils altèrent moins la densité de 0,860 de la térébenthine et les White légers sont employés par les consommateurs qui l'emploient sciemment à la peinture.

Nous donnons ci-dessous le fractionnement d'un White Spirit, qui distille presque en entier entre les températures de 150°-180°.

distillé à 110	1	} 81 %
110 à 120	1	
120 à 130	5	
130 à 140	18	
140 à 150	24	
150 à 160	19	
160 à 170	12	
170 à 180	8	
180 à 190	3	
190 à —	9	

La fabrication de ces Whites est assez délicate, surtout si on ne possède pas de rectificateurs à colonnes ou quelques dispositions spéciales du genre de celles employées dans l'industrie de l'alcool.

DES PÉTROLES

En France on est habitué à considérer 2 sortes de pétroles de qualités différentes et qui pour cette raison sont appelés pétroles de luxe et pétroles ordinaires.

Les pétroles de luxe se distinguent des pétroles ordinaires en ce qu'ils sont vendus dans des estagnons ordinaires de 5 litres, plombés et étiquetés à la marque du raffineur; ils sont incolores, à odeur faible, à point d'inflammabilité assez élevé, supérieur à 40°, et donnent dans les lampes Kosmos de 12 lignes une intensité lumineuse au début qui peut dépasser 1 carcel 10 et 1 carcel 20 et se maintenant ainsi pendant 5 à 6 heures.

Les pétroles ordinaires sont livrés en fûts-bois de 180 l. ou en fûts-fer de 50 litres et se vendent en détail à la classe ouvrière. Ces pétroles sont teintés, quelquefois jaunes, quelquefois blancs, lorsqu'ils proviennent de Galicie ou du Texas; leur point d'inflammabilité est voisin de 35° et les températures entre lesquelles passent les produits qui les composent sont beaucoup plus espacées que pour le pétrole de luxe.

C'est pourquoi les pétroles de luxe sont appelés souvent pétroles de „cœur". Ces pétroles ordinaires donnent assez souvent 1 carcel au début dans les lampes Kosmos de 12 lignes, mais cette intensité ne se maintient pas très longtemps, à cause de l'altération rapide des mèches. Ces pétroles ont une tendance à fumer lorsque l'on veut trop forcer la flamme.

Les pétroles de luxe, comme nous l'avons dit, sont faits avec les parties de „cœur" des pétroles américains, russes ou roumains introduits en France sous forme de bruts. Contrairement à ce qui est admis, les compositions réciproques de ces deux ou trois masses doivent être l'objet d'une étude attentive et d'une surveillance constante, qui permet quelquefois des surprises agréables pour le rendement. L'intensité au début et la constance de flamme d'un pétrole de luxe dépendent à la fois de la perfection de son raffinage et de la composition réciproque des masses mélangées.

Nous ne pouvons entrer dans trop de détails sur cette question, sous peine de léser des intérêts particuliers.

Les pétroles ordinaires proviennent ordinairement de la distillation de bruts américains, roumains ou russes, mélangés aux lourds obtenus dans les opérations précédentes; naturel-

lement ils se trouvent composés avec les produits qui distillent avant et après les pétroles de luxe.

Les distillations s'effectuent encore comme elles sont décrites dans le livre d'HALPHEN et RICHE, et bien peu de modifications se sont produites depuis le début de l'introduction du pétrole.

On distille bien quelquefois par alimentation, mais ce procédé est bien différent de celui qui est employé dans les firms Nobel, puisque cette distillation s'effectue dans une même chaudière, où le liquide brut entre au fur et à mesure qu'il distille. La distillation par charge successive, vidange, arrêt, nettoyage, etc. est la plus usitée.

Le raffinage s'opère de toutes les façons, c'est-à-dire que les masses sont raffinées avant ou après mélange; l'attaque se fait à l'acide dans le même vase que celui qui sert au lavage à la soude; tout ces vases sont plombés intérieurement.

Il y a une dizaine d'années les pétroles de luxe de provenance exclusivement américaine possédaient une densité voisine de 0,785—0,790; depuis la densité augmente constamment par suite de modifications propres à l'augmentation du rendement et de l'introduction de pétroles denses, comme le roumain.

Pétroles livrés en France vers 1902 :

Il distille à l'ENGLER :		Pétrole de luxe : d=0,795	Pétrole ord-re: d=0,810
avant 150°	0 % d = —	5 % d = 0,750	I = 42°
150 à 200	30 % d = 0,770	30 % d = 0,777	
200 à 250	40 % d = 0,795	25 % d = 0,810	
250 à 300	20 % d = 0,815	25 % d = 0,833	
au-dessus	10 % d = 0,830	15 % d = 0,855	

Les compositions ont varié beaucoup depuis cette époque, elles varient constamment avec les fournisseurs et les conditions du marché extérieur et intérieur.

Nous donnons pour mémoire les compositions actuelles de certaines marques de luxe :

Certaines marques de luxe :				
Densités	0,796	0,802	0,798	0,790
Inflammabilité	38	30	42	40
Couleur	teinté lég.	blanc	teinté	teinté
Il distille à l'ENGLER :				
avant 150	3 d=0,769	1 d= —	2 d= —	
150 à 200	39 d=0,774	32 d=0,771	30 d=0,776	42 d=0,773
200 à 250	34 d=0,801	29 d=0,797	37 d=0,800	37 d=0,794
250 à 300	19 d=0,816	25 d=0,821	20 d=0,821	17 d=0,814
Résidu	4 d=0,839	13 d=0,839	5 d=0,837	3 d=0,837

Pour les pétroles ordinaires nous nous abstenons, leurs compositions étant pas trop variables.

RÉSIDUS

Comme nous l'avons dit, la France ne fabrique pas d'huiles de graissage, elle en achète. Les huiles lourdes américaines sont décomposées par la chaleur et par des distillations successives, elles entrent après raffinage dans la composition des pétroles ordinaires.

Certains raffineurs enlèvent la paraffine de ces produits et livrent alors au commerce des paraffines blanches très estimées et possédant un point de fusion rarement inférieur à $+52^{\circ}$; d'autres, et c'est le plus petit nombre, utilisent une partie de leurs résidus américains pour faire des vaselines très estimées pour leur onctuosité.

Bien rarement les résidus américains fabriqués en France sont employés au graissage.

Les mazouts extraits par concentration des distillations sont utilisés au graissage, — les huiles lourdes roumaines font des huiles à gaz; la proportion trop considérable de ces produits exigés autrefois par les douanes françaises avait provoqué un encombrement préjudiciable aux distillats roumains et aurait pu nuire aux importations; la nouvelle convention franco-roumaine doit donc être accueillie avec plaisir par les deux pays.

Coke: le coke produit en blackpot pendant le travail des lourds peut constituer un excellent combustible, mais il est employé par les industries chimiques qui ont besoin de carbone très pur.

Les résidus acides sont brûlés sous les chaudières.

Les résidus alcalins sont jetés à la rivière.

STUDIEN ÜBER DIE OXYDATION
DER
PETROLKOHLENWASSERSTOFFE

VON
J. HAUSMAN o. ST. v. PILAT.

Wir werden uns erlauben mitzuteilen, die Resultate der Untersuchungen, die wir in der Versuchstation zu Lemberg durchgeführt haben, und deren Zweck es war, eine chemische Methode der Verarbeitung der Petroleumkohlenwasserstoffe ausfindig zu machen, wobei wir speziell die oxydative Umwandlung ins Auge fassten. Wir gingen dabei von folgender Überlegung aus: Bekanntlich bestehen die Kohöle aus gesättigten Kohlenwasserstoffen der Formel $C_n H_{2n+2}$, ungesättigten der Formel $C_n H_m$ (Aethylenreihe u. Naphthene), und $C_n H_{m-6}$ (Aromatische), deren Mengen je nach der Provenienz variieren, des weiteren aus sehr kleinen Mengen von Kohlenwasserstoffen anderer homologer Reihen, die aber hier nicht in Betracht kommen. Von diesen eignen sich die Paraffinkohlenwasserstoffe, mit deren bekannten Reaktionsträgheit, direkt zu einer weiteren Verarbeitung nicht, eventuell nur unter Einwirkung von hohen Temperaturen und Drucken, wobei jedoch die chemische Natur derselben eine durchgreifende Veränderung erleidet. Ganz anders verhält sich die Sache mit den Naphthenen. Obzwar dieselben dem Verhalten nach, eher den gesättigten Kohlenwasserstoffen ähneln, nehmen dieselben ihrer chemischen Natur nach eine vermittelnde Stelle zwischen den aromatischen Kohlenwasserstoffen und den Terpenen, oder jedenfalls Körpern, die den Terpenen nahe verwandt sind, ein.

Wir erinnern an die Arbeiten von WREDEN, MARKOWNIKOW, KONOWALOW, BEYER, und anderer, die durch Reduktion von Terpenen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Naphthenen,

andererseits durch Dehydrogenisation der letzteren, zu aromatischen Kohlenwasserstoffen gelangt sind.

Terpentinöl [ORLOW (Jurnal ruscago phys. chim. Ob. XV, 45), BERTHELOT (Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1859, S. 332), KANONIKOW (Journ. f. prakt. Ch. XXXI, 352), oder die Abkömmlinge von KAMPER, zu B. Mentol (MARKOWNIKOW und O-LOBLIN, Jurnal rusc. physico-chim. Ob. XV, 332; KANONIKOW, loc. cit.) geben bei der Reduktion Naphthen-Kohlenwasserstoffe (in beiden Fällen Decanaphthen), die aus dem Rohöl isoliert worden sind.

Diese Körper mit den Abkömmlingen derselben, die Naphthylenen kamen für unsere Arbeit besonders in Betracht, wobei wir die letzte Stufe, die Überführung derselben in aromatischen Kohlenwasserstoffe, ebenso vom technischen, wie auch vom theoretischen Standpunkte ins Auge fassten.

Die Versuche über die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Petrolkohlenwasserstoffen befinden sich trotz mehrerer Arbeiten heute noch in den Anfangsstadien, und von den vielen vorgeschlagenen gibt es kaum eine technische Methode, welche halbwegs brauchbare Resultate ergäbe. Die Ursache dieser Erscheinung ist die rege Nachfrage nach Leucht- und Schmierölen, wodurch die Fabrikation sich in dieser Richtung entwickelte, und auf eine mehr rationelle Verarbeitung überhaupt nicht geachtet wurde. Alle Versuche, die in dieser Hinsicht gemacht wurden, basieren mehr oder weniger auf pyrogenetische Reaktionen. Rückstände oder Öle werden der Einwirkung hoher Temperaturen in Retorten, ohne oder mit Druck, (NIKIFOROW, Zeitschr. f. Farben u. Textilind. III 239; Zt. ang. Ch. 1905 Ref. S. 546) vergast; der Teer, der dabei erhalten wird, enthält die arom. Kohlenwasserstoffe. Wenn wir die Ergebnisse, die nach den verschiedenen Methoden erhalten werden, vergleichen, gelangen wir zum Schlusse, dass dieselben recht ungenügend sind. Die relativ besten Resultate liefert die Methode von NIKIFOROW, eine sehr grosse technische Schwierigkeit ist jedoch bei derselben, eine Temperatur von 1200° bei einem Drucke von 2 Atm. zu erhalten. Die dadurch verursachte Komplikation der Apparatur, andererseits der grosse Verbrauch an Brennmaterial bei der gegebenen Ausbeute, können die Methoden unmöglich lukrativ machen. Wir versuchten deshalb, durch Oxydation zum Ziele zu gelangen.

Die Oxydation auf nassem Wege konnte, wie es schon von vornherein zu ersehen war, nicht zum gewünschten Ziele führen. Von den Petrolkohlenwasserstoffen werden die Grevzkohlenwasserstoffe durch so energische Mittel, wie Chromsäure und rauchende Salpetersäure, in der Kälte fast gar nicht verändert, in der Hitze dagegen verbrennen dieselben direkt zu Kohlendioxyd und Wasser. Die Naphthene werden in neutraler und alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat sehr schwach, dagegen oxydiert konzentrierte und rauchende Salpetersäure dieselben energisch in zweibasische Fettsäuren. (s. Umwandlung von Hexamethylen durch stundenlanges Kochen mit Salpetersäure von 1,48 in Adipinsäure. ASCHAN, Berl. Ber. XXXII 1769). Diese Reaktion scheint für die zyklischen Polymethylene allgemeine Gültigkeit zu besitzen. Die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe schliesslich werden durch Oxydationsmittel an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt, durch verdünntes Kaliumpermanganat dagegen in Glykole übergeführt (Ber. XXI 239, 3357).

Aussicht auf Erfolg schon von vornherein hatte die Methode der trocknen Oxydation, oder mit anderen Worten, eine Kombination der Oxydation mit einer Pyrokondensation. Das Oxydationsmittel würde auf die Naphthene dehydrogenisierend einwirken, während sich durch die hohe Temperatur, die in diesen Verhältnissen stabiler Verbindungen, d. i. die arom. Kohlenwasserstoffe, bilden würden. Als weiteres bliebe noch schliesslich zu versuchen, die Oxydation mit Hilfe eines Katalysators durchzuführen. Dieses Ziel konnte auf mehrere Arten erreicht werden:

1) Indem wir die Petroldämpfe über Hydroxyde im Augenblicke der Abspaltung der Hydroxylgruppe leiten würden. Dieselbe würde oxydierend auf die Naphthene einwirken.

2) Durchleiten der Petroldämpfe über Metalloxyde, welche reduziert würden, unter gleichzeitiger Oxydation der Naphthene.

3) Durch Anwendung von Superoxyden zu demselben Zwecke.

Was nun die technische Seite der Experimente betrifft, so führten wir diese auf solche Weise aus, dass wir die Dämpfe durch ein Glasrohr, in späteren Versuchen 3/4" Eisrohr, welches in einen Verbrennungsofen geneigt angebracht wurde, leiteten. Statt die Dämpfe ins Rohr hineinzuleiten, brachten wir, um die Sache möglichst wenig zu komplizieren, die Flüssigkeit tropfenweise in das geheizte Rohr hinein, wo dieselbe sofort

verdampfte. Bei den späteren Versuchen, bei denen wir die Dämpfe der Kohlenwasserstoffe mit Luft mischten, gebrauchten wir zu diesen Proben denselben Apparat mit dem Unterschiede, dass wir durch den Vorstoss einen Luftstrom vermittelt einer Wasserstrahlpumpe eingeblasen haben. Im Falle, dass es sich um möglichst genaue Mischung der Dämpfe mit Luft, oder um bessere Regulierung des Verhältnisses der beiden zueinander handelt, gebrauchten wir zu diesem Zwecke einen speziell modifizierten Apparat. Die Luft, die aus dem Wassergebläse kam, passierte zwei, eventuell auch mehrere Überhitzer, bevor dieselbe, auf die nötige Temperatur gebracht, in einen, mit der zum Durchjagen bestimmten Flüssigkeit gefüllten Kolben eintrat. Derselbe war mit dem Rohr fest verbunden und konnte eventuell in ein entsprechendes Bad eingesetzt, oder auch mit direkter Flamme geheizt werden. Diese Einrichtung hatte den Zweck, die Destillatdämpfe aus dem Kolben durch die erhitzte Luft mitzuführen zu lassen. Auf diese Weise konnte das Mischungsverhältnis viel einheitlicher und genauer durchgeführt werden, als durch das tropfenweise Zufließenlassen der Flüssigkeit in das Rohr. In einem dreifach durchbohrten Stopfen des Destillierkolbens wurde ein Tropftrichter befestigt, der das Nachfüllen des Kolbens ermöglichte.

Was die Untersuchung der Destillate auf die Anwesenheit von arom. Kohlenwasserstoffen betrifft, so geschah dieselbe durch Nitrierung mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure. Geringe Mengen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen wurden, um einen unruhigen Verlauf der Nitrierung zu verhüten, entweder mit Brom bis zur Entwicklung von gasförmigem Bromwasserstoff, oder etwas konz. Schwefelsäure versetzt. Unter Wasserkühlung führten wir allmählich die Säuren zu den Destillaten hinzu, die arom. Kohlenwasserstoffe schieden sich während dessen als helles Öl aus, welches fast ausschliesslich aus Mononitroprodukten bestand. In der Säure löste sich bloss ein kleiner Teil als Dinitroprodukte, deren Menge höchstens 2% der ganzen Menge an Nitroprodukten betrug, auf. Wir möchten eine interessante Beobachtung, die wir gelegentlich der Nitrierung der Petrolkohlenwasserstoffe gemacht haben, nicht unerwähnt lassen. Es kam oft vor, dass nach Hinzufügen einer grösseren Säuremenge, trotz sichtbarer energischer Reaktion sich kein Öl ausschied. Es bildete sich die von Ost-

WALD beobachtete sogenannte Metastabile-Zustandsänderung, und trotzdem die Grenze, bei welcher das Öl sich ausgeschieden haben sollte, längst überschritten war, benötigte das System einer starken Erschütterung in der Form einer stärkeren Abkühlung unter gleichzeitigem Schütteln, damit das Öl sich zuerst in der Form eines Nebels, und in einigen Sekunden vollständig ausschied.

I.

Was nun den Gebrauch von Hydroxyden der Metalle zu Oxydationszwecken betrifft, so gab diese Methode keine positiven Ergebnisse. Die Gründe dieser Tatsache sind folgende:

a) die ganze Reaktion ist mit einem temporär sehr begrenzten Prozesse, wie es die Abspaltung der Hydroxylgruppen bei höherer Temperatur ist, verbunden;

b) die notwendige Temperatur ist zu niedrig, so dass von einer pyrogenetischen Reaktion bei derselben keine Rede sein könnte.

Wir füllten ein Glasrohr mit Ferrihydrat $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, welches wir vor der Anheizung des Ofens mit einer zwischen 80° und 100° C. siedenden Benzinfraktion aus dem Rohöle aus Tarnava Dolna angefeuchtet haben. Der Ofen wurde nachher angeheizt. Das Benzin destillierte gleichzeitig mit dem Wasser, welches durch Abspaltung der Hydroxylgruppen sich gebildet hat. Jetzt liessen wir die Flüssigkeit tropfenweise ins Rohr zufließen. Das erhaltene Destillat wurde zweimal durch das Rohr durchgelassen; das schliesslich erhaltene Destillat gab beim Nitrieren eine Vergrösserung der Menge an arom. Kohlenwasserstoffen um 3 Vol. % und 5,2 Gew. % der angewandten Destillatmenge. Diese Vergrösserung der Menge an arom. Kohlenwasserstoffen scheint erst vom zweiten Durchlassen des Benzins durch das Rohr zu stammen. Die Temperatur betrug dabei ca 350° C., selbstverständlich war im Rohre dabei keine Spur mehr von Ferrihydrat, sondern nur Ferroxyd. Man müsste daher diesen Versuch richtiger in die zweite Gruppe einreihen. Durch diese oben genannten Gründe bewegt, liessen wir die Versuche mit den Hydroxyden der Metalle fallen, umsomehr, da diese voraussichtlich keine technische Bedeutung erlangen konnten.

II.

Wir führten die Versuche mit den Oxyden folgender Metalle aus: Calcium (CaO), Eisen (Fe_2O_3) und Nickeloxyd (NiO), Blei (PbO) und Ceriumoxyd (CeO_2). Dabei ergaben Calcium und Nickeloxyd nur eine schwache Vergrößerung der Menge von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Das Nickeloxyd wurde nach dem Versuch als metallisches Nickel aus dem Rohr herausgenommen. Dieses Ergebnis, wie wir in der Zusammenfassung der Resultate sehen werden, war vollständig vorauszusehen. Positive Ergebnisse erhielten wir bei den Versuchen mit Eisenoxyd, Bleioxyd und Ceriumoxyd.

Zwecks Darstellung von Eisenoxyd füllten wir ein Eisenrohr mit Ferrihydrat, und indem wir dasselbe zur Rotglut erhitzen, liessen wir einen Luftstrom durch dasselbe hindurch, bis kein Wasser mehr destillierte. Durch das mit Eisenoxyd gefüllte Rohr liessen wir ein Rohbenzin aus dem Rohöl aus Potok, welches vom Siedebeginn bis 150°C gesammelt wurde, hindurch. Vor dem Gebrauche befreiten wir dasselbe von den darin bestehenden aromatischen Kohlenwasserstoffen, indem wir es nitrierten und nach dem Entfernen der Nitroprodukte mit Natronlauge und Wasser mehreremal auswuschen und nach dem Trocknen nochmals bis 150°C destillierten. Das so bereitete Benzin wurde zum Versuch gebraucht, wobei wir gleichzeitig mit dem Benzin einen Luftstrom durch das Rohr durchjagten (s. w. u.). Diesen Prozess wiederholten wir mit dem schon durchgejagten Benzin noch zweimal. Das erhaltene Destillat gab beim Nitrieren 37,2 Vol %, oder 64,7 Gew. % Nitroprodukte, auf die angewandte Destillatmenge berechnet. Ausser diesem Versuche mit Eisenoxyd machten wir noch einen mit derselben Substanz, von einem allgemeinen Ansichtspunkte ausgehend. Es handelte sich darum, dass die Anwendung von bestimmten Fraktionen zum Durchleiten über Metalloxyde in der Technik insofern auf ökonomische Schwierigkeiten stossen würde, als das wiederholte Destillieren die Arbeit verteuern würde. Deshalb versuchten wir statt der Benzinfraktionen Rohöl selbst zu genanntem Zwecke zu verwenden.

Wir erhitzen das Rohr zuerst zur Rotglut und liessen nachher tropfenweise ein entsprechend vorgewärmtes Boryslaver Rohöl zuzufliessen, indem wir gleichzeitig einen Luftstrom durch

das Rohr streichen liessen. Nach einmaligem Durchlassen des Rohöls erhielten wir ein Destillat, welches bei der fraktionierten Destillation folgende Fraktionen gab:

Das Destilat.	Originales Rohöl.
53°–100° C = 3,3 Vol. %	bis 100° C = 3,1 Vol. %
100°–120° „ = 8,3 „ „	„ 120° „ = 1,5 „ „
120°–150° „ = 11,6 „ „	„ 150° „ = 0,9 „ „
Rückstand = 76,8 „ „	Rückstand = 94,5 „ „

Die Fraktionen, siedend 53° bis 150°, nitrierten wir, wobei wir 57,1 Vol. % oder 99,3 Gew. Nitroprodukte erhielten. Wie wir also aus diesen Resultaten ersehen können, wurde vor allem durch das Durchleiten der Dämpfe über Eisenoxyd die Ausbeute an leichten Fraktionen stark vergrössert, ebenso die an aromatischen Kohlenwasserstoffen. Es bedeutet also die Anwendung des Rohöls zum Durchleiten über Metalloxyde zwecks Darstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen eine grosse Vereinfachung in der Darstellungsweise und eine Verbilligung des ganzen Prozesses.

Wir füllten das Rohr mit gelbem Bleioxyd (PbO) und liessen diesmal eine schwerere Fraktion, und zwar eine Petrofrac-tion, durch dasselbe hindurch. Die Fraktion aus dem Rohöl aus Rogi siedend zwischen 200° und 250° (deslegmiert) liessen wir dreimal durch dasselbe Rohr hindurch. Wir erhielten dabei ein gelbes Destillat von aromatischem Geruche, welches bei der Destillation folgende Fraktionen gab:

bis 100° C = 5,4 Vol. %	
„ 150° = 7,7 „ „	
„ 200° = 27,3 „ „	
„ 250° = 59,3 „ „	
Rückstand = 0,3 „ „	

Die Fraktion von Anfang bis 200° C siedend haben wir separat nitriert, wobei wir 57,6 Vol. % d. i. 100 g Gew. % an Nitroprodukten erhielten.

Die Fraktion 200° bis 250° C siedend gab beim Nitrieren 38,5 d. i. 66,8 Gew. % an Nitroprodukten. Das Bleioxyd wurde fast vollständig zu Metall reduziert.

Schliesslich haben wir noch einige Versuche mit Ceriumoxyden, die gleichfalls positive Ergebnisse gaben, durchgeführt. Ceriumnitrat erhitzen wir solange im Rohre, bis die Entwicklung von roten Dämpfen der Stickoxyde nachliess, hierauf liessen wir einen Luft-

strom durch das Rohr streichen. Bei dieser Gelegenheit wurde alles in gelbbraunes Ceriumoxyd umgewandelt. Durch das so beschickte Rohr liessen wir Dämpfe aus einem Benzin aus Rohöl aus Bitkow hindurch, das bereits ein mit Mangansuperoxyd beschicktes Rohr (s. w. u.) passierte und nachher durch Nitrierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen befreit, mit Natronlange und Wasser gewaschen und bis 140° C überdestilliert wurde. Diese Fraktion liessen wir zweimal durch dasselbe Rohr hindurch und erhielten dabei ein Destillat, das bei der Nitrierung 6,8 Vol. % und 11,8 Gew. % Nitroprodukte der angewandten Destillatmenge gab.

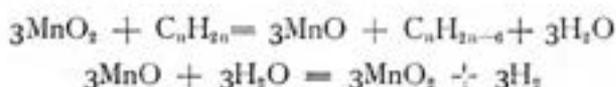
B) Das Rohbenzin aus dem leichten Rohöl aus Pasieczna bis 150° C gesammelt, wurde zwecks Entfernung der darin enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe nitriert und nachher ohne Luftzutritt durch dasselbe Rohr dreimal durchgeleitet. Wir erhielten bei dieser Gelegenheit ein Destillat, welches bei der Nitrieren 11,2 Vol. % oder 19,5 Gew. % Nitroprodukte gab. Der Verlust des Destillates bei der Nitrierung betrug 19,3 Vol. %. Nach dem Öffnen des Rohres überzeugten wir uns, dass das gelbbraune CeO_2 in das fast farblose Ce_2O_3 umgewandelt worden ist.

III.

Gehen wir jetzt über zu den Versuchen, die wir mit Superoxyden durchgeführt haben. Wir wandten BaO_2 und MnO_2 an, jedoch nur MnO_2 gab positive Ergebnisse. Da wir bei den Versuchen mit MnO_2 verschiedene Fragen allgemeinen Inhaltes, die die angeführten Reaktionen betreffen, zu beantworten suchten, werden wir dieselben gelegentlich berühren.

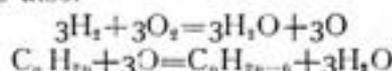
Was vor allem die Bildung von arom. Kohlenwasserstoffen aus Petrolkohlenwasserstoffen betrifft, so nahmen wir an, dass hauptsächlich die Naphthene oxydiert werden. Dabei wäre es aber leicht möglich, dass auch die gesättigten Kohlenwasserstoffe durch die Wirkung der hohen Temperatur und des Oxydationsmittels gleichzeitig in aromatische Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden. Es wäre jedoch naheliegend anzunehmen, dass diese Reaktion viel langsamer und schwerer verlaufen werde, als die Oxydation der Naphthene. Ein in dieser Hinsicht durchgeführter Versuch bestätigte unsere Annahme. Wir gebrauchten dazu ein Benzin,

welches von den ursprünglich darin enthaltenen aromatischen Kohlenwassertoffen durch Nitrierung befreit worden war. Die Dämpfe dieses Benzins liessen wir 4-mal durch ein Rohr mit einem Luftstrome gemengt streichen. Nachdem dasselbe durch Nitrierung von den rom. Kohlenwassertoffen befreit, durch nachheriges Waschen und Redestillieren bis 140 °C gereinigt wurde, wurde dasselbe wieder 9-mal durch dasselbe Rohr durchgelassen, wobei die Nitrierung, das Waschen und Redestillieren nach jedem vierten Durchlassen wiederholt wurde. Wir erhielten schliesslich beim Nitrieren 15,9 Vol. % und 26,1 Gew. % Nitroprodukte, wobei 20 Vol. % verschwunden sind. Es bildeten sich also trotz sovielmaligem Durchleitens des Benzins durch das Rohr schliesslich noch wieder 20 Vol. % aromatischer Kohlenwassertoffe, wenn auch die Menge derselben geringer war, als bei einem noch oxydierten Benzin. Was nun die Reaktion, die bei der Oxydation der Naphthene verläuft, betrifft, so könnten wir uns dieselbe auf Grund folgender Formeln versinnbildlichen



Wenn also die Reaktion tatsächlich auf diese Weise verlaufen würde, müsste einerseits eine zeitlang, wenigstens so lange sich das System noch nicht im Gleichgewichte befindet, Wasser destillieren, andererseits aber auch Wasserstoff sich entwickeln. Dies findet auch tatsächlich statt. Würde das Rohr frisch mit Mangansuperoxyd beschickt, so destillierte hauptsächlich am Anfange ziemlich viel Wasser. Gleichzeitig, falls die Temperatur nicht zu hoch war (ca. 3–400° C), konnten wir bemerken, dass die sich entwickelnden Gase hauptsächlich aus Wassertoff bestanden. Da bei der Reaktion ferner Wassertoff entsteht, war es naheliegend, anzunehmen, dass derselbe auf die bereits entstandenen aromatischen Kohlenwassertoffe reduzierend einwirkt, und dass sich im Rohr ein dynamisches Gleichgewicht zwischen zwei Reaktionen, einerseits der Bildung von aromatischen Kohlenwassertoffen, andererseits der Hydrogenisation derselben herstellt. Nach den Regeln der chemischen Statik, besonders nach dem Massenwirkungsgesetz von GULDBERG und VAAGE ist es dringend notwendig, dass, wenn wir den Wasserstoff von der Reaktion entziehen, also z. B. durch Einführen desselben in einer Verbindung

mit Sauerstoff, sich das Gleichgewicht auf einer Seite verschieben müsste, was andererseits sofort sich an der Ausbeute der aromatischen Kohlenwasserstoffe bemerkbar machen müsste. Die Reaktion verlief also:



Die Versuche, die wir in dieser Richtung durchgeführt haben, bestätigten unsere Annahmen.

Wir machten zwei Versuche, indem wir ein und dasselbe Benzin einmal ohne, das andere Mal mit Luft durchgeleitet haben, wobei die Temperatur in beiden Fällen möglichst gleich gehalten wurde. Ein bereits mehrere Mal nitriertes und durch das Rohr gejagtes Benzin wurde nach der üblichen Reinigung und Redestillation bis 146° C. in zwei Teile geteilt, ein Teil desselben dreimal durch das Rohr gelassen, gab beim Nitrieren 24 Vol. % u. 41,76 Gew. % Nitroprodukte.

Dieses Ergebnis zeigt mit genügender Klarheit, dass bei Gegenwart von Luft die Reaktion viel günstiger verläuft. Aus diesem Grunde haben wir unsere späteren Versuche immer unter gleichzeitigem Durchblasen von Luft durch das Rohr durchgeführt. Wir möchten bei dieser Gelegenheit besonders hervorheben, dass bei der Länge unseres Rohres von 1 m, es uns nie gelungen ist, den Luftzufluss derart zu regulieren, dass die aus dem Apparate austretenden Gase mit einem Luftüberschusse vermischt wären.

War der Luftstrom zu stark, so wurde das Benzin der Wirkung des Oxydationsmittels entzogen. Bei einer anderen, richtigen Konstruktion des Apparates ist es ohne Zweifel, dass es durch zweckentsprechende Regulierung des Luftstromes und der Temperatur gelingen wird, die Ausbeute der aromatischen Kohlenwasserstoffe ad Maximum zu steigern.

Um sich die Theorie der in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen klar zu machen, sei es uns erlaubt, auf die Autooxydationstheorie von ENGLER und seiner Schüler (ENGLER u. WEISSBERG: Kritische Studien über die Vorgänge der Autooxydation. Braunschweig. Vieweg. 1904) kurz einzugehen.

Die notwendige Voraussetzung einer Autooxydation ist nach dieser Theorie ein ungesättigter Körper oder ein solcher, welcher zur Bildung von ungesättigten Systemen befähigt ist. Darunter ist nach Ansicht der Autoren nicht ein stabiler, sondern ein mit

den äussern Verhältnissen sich ändernder Dissoziationszustand zu verstehen.

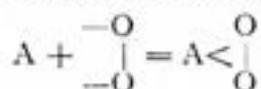
Sind diese Verhältnisse vorhanden, so addiert sich der molekulare Sauerstoff zu den additionsfähigen Körpern unter Bildung von superoxydartigen Verbindungen, welche von den beiden Verfassern „Moloxide“ genannt werden. Die Hälfte des Sauerstoffes kann nachher übertragen werden auf einen anderen Körper B, der zugegen ist, auf den sogen. „Acceptor“ z. B.



Selbstredend kann auch der Körper A den Acceptor bilden z. B. $AO_2 + A = 2AO$. Eventuell, wenn der Körper AO weiter oxydierend wirkt, kann der ganze Sauerstoff des Moloxids übertragen werden auf einen anderen Körper B, z. Beisp. $AO + B = A + BO$, wobei der Körper A regeneriert wird (z. B., die Katalyse des Platins).

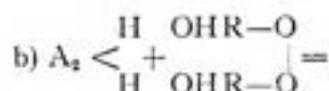
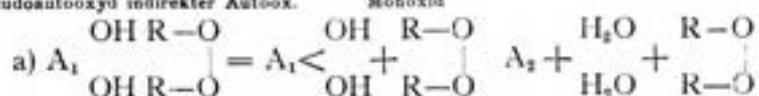
Es kann auch der Fall sein, dass das „Moloxid“ zerfällt unter gleichzeitiger Bildung von gewöhnlichem Sauerstoff, Ozon oder eines Gemisches beider z. B.: $AO_2 = AO + O$; $2AO_2 = 2AO + O_2$; $AO_2 = A + O_2$; $AO_2 + O_2 = AO + O_3$; $AO_4 = AO + O_3$.

Was endlich den Mechanismus der Autooxydationsprozesse betrifft, so unterscheiden ENGLER und WEISSBERG zwischen 2 Fällen: 1) Der autooxydativ wirkende Körper verbindet sich mit einem Sauerstoffmolekül unter direkter Bildung eines Moloxids. Diese Körper nennen dieselben „direkte Autooxydatoren“



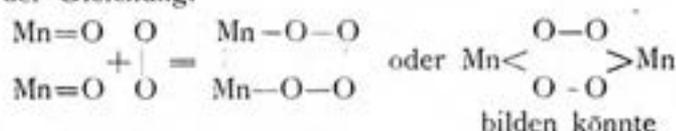
2) Andere Körper wiederum verbinden sich zwar selbst mit Sauerstoff nicht, disponieren aber andere derart, dass dieselben einen indirekten Autooxydator bilden. Körper, welche auf diese Weise andere disponieren, werden „Pseudoautooxydator“ genannt

Pseudoautooxyd indirekter Autoox.



Dementsprechend spricht man auch im ersten Falle von indi-

rekten, im zweiten Falle von direkten Autooxydationsprozessen. Diese Hauptfälle mögen hier Erwähnung finden, weil dieselben in den in dieser Arbeit behandelten Reaktionen stattfinden könnten. Vom Standpunkte der Englerschen Autooxydationstheorie können wir den Autooxydationsprozess der Kohlenwasserstoffe uns auf diese Weise erklären, dass Mangansuperoxyd u. a. sich bei höherer Temperatur als Moloxyd, oder die Hälfte seines Sauerstoffes zur Oxydation abzugeben befähigt ist. Nach dieser Theorie könnten wir uns die Regeneration des MnO_2 nach der Gleichung $2MnO + O_2 = 2MnO_2$ versinnbildlichen, wobei es nicht ausgeschlossen wäre, dass vorübergehend sich eine Verbindung Mn_2O_4 nach der Gleichung,



Bei dieser Gelegenheit möchten wir nicht unerwähnt lassen, worauf auch ENGLER U. WEISSBERG aufmerksam machten, dass auch bei den Autooxydationsprozessen die OSTWALDSCHES Stufenregel (Lehrb. Allg. Ch. II Ausg. II 1, 514; II 2, 538) volle Gültigkeit behält. Auch hier entstehen beim chemischen Prozesse von den möglichen Produkten nicht die stabilsten, sondern diejenigen, deren Bildung mit dem kleinsten Verluste an freier Energie, also die unter den obwaltenden Verhältnissen unstabilsten. Ferner wäre es auch möglich, dass Ozon auf die Petrolkohlenwasserstoffe oxydierend einwirkt. Nach den Versuchen von O. BRUNK (Z. anorg. Chemie X, 222) wird der Sauerstoff durch Leiten über erhitztes Mangansuperoxyd und andere Metalloxyde ozonisiert. Die Reaktion würde auf diese Weise nach folgendem Schema verlaufen $C_2H_2 + O_3 = C_2H_2 + 3H_2O$.

Jedenfalls scheint es, dass alle die oben erwähnten Reaktionen stattfinden können und je nach der im Rohre augenblicklich obwaltenden Temperatur und den Druckverhältnissen die Reaktionen entsprechend einer oder der anderen Gleichung verlaufen. Ganz ähnliche Verhältnisse herrschen auch bei Anwendung eines anderen Oxydationsmittels und lassen sich diese für Mangansuperoxyd aufgestellten Gleichungen übertragen. Jedenfalls scheint es, wie wir es oben gesehen haben, dass diese Reaktion nur von Oxyden der Metalle, die in mehreren Oxydationsstufen existieren, beschleunigt werden. Am leichtesten verlaufen dieselben doch, wie

es **LOTHAR MAYER** (Ber. XX 3060) vergl. auch **TITTOFF** (Z. für physik. Chemie XLV 641) beobachtet haben, bei diesen Metallsalzen und Oxyden, deren Übergang von einer Oxydationsstufe in die andere mit dem kleinsten Verluste an freier Energie stattfinden kann. In unserem Falle also bei den Eisen und Manganverbindungen.

Als Nächstes galt es, die Menge der Gase, die bei der Reaktion entstehen, zu bestimmen, wobei wir diese Versuche mit Mangan-superoxyd ausgeführt haben. Diese Gase entstehen höchst wahrscheinlich auf die Weise, dass Verbindungen, welche Methylgruppen oder andere Seitenketten enthalten, bei höherer Temperatur durch Hilfe des Oxydationsmittels dieselben verlieren. Bei dieser Gelegenheit entsteht Aethan (aus den Methylgruppen) oder andere gesättigte oder ungesättigte Verbindungen, welche auf Kosten der angewandten Flüssigkeiten sich bilden. Obzwar diese Gase für die in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen verloren sind, so bedeutet die Bildung derselben, von der ökonomischen Seite betrachtet, keinen Verlust, weil dieselben als ausgezeichnetes Heizmaterial für die Prozesse selbst sich eignen. Obzwar die Menge der sich bildenden Gase vollständig von der chemischen Zusammensetzung des angewandten Materials, von der Rohrlänge, der Geschwindigkeit, mit der die Dämpfe das Rohr durchstreichen, der Temperatur u. s. w. abhängen, und die absolute Menge eigentlich nicht bestimmt werden kann, so suchten wir doch mehr oder weniger Anhaltspunkte in dieser Hinsicht zu erlangen. So betrug die Verluste eines Benzins aus Pasieczna Rohöl bis 150° C gesammelt nach zehnmaligem Durchleiten durch das Rohr 50 Vol. % — eines Rohbenzins aus Wielopoler Rohöl gesammelt bis 150° C, nach dreimaligem Durchleiten durch das Rohr 20 Vol. % — des Boryslaver Rohöls nach Durchleiten mit einem Luftstrom, 40 Vol. %. Um die Verluste nach einem jedesmaligen Durchleiten zu bestimmen, verwandten wir ein Benzin aus dem Wielopoler Rohöl, siedend zwischen 120°—150° C, wobei wir das Rohr mit 180 gr. MnO₂ gefüllt hatten. Das Benzin wurde ohne Luft durch das Rohr geleitet, wobei die Geschwindigkeit ca. 1 Tropfen pro 5" betrug. Die Verluste nach dem ersten Durchleiten betragen 15 Vol. %, nach dem zweiten und dritten je 5% der angewandten Fraktion. Das erhaltene Destillat gab 65,9 Gew. % Nitroprodukte auf die erhaltene Destillatmenge. Was den Zusammenhang zwischen spez. Gew. der ange-

wandten Destillate und den Ausbeuten der aromatischen Kohlenwasserstoffe betrifft, so zeigte es sich, dass die leichtesten Fraktionen entweder gar nicht oder nur minimale Mengen der aromatischen Kohlenwasserstoffe geben.

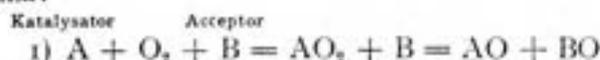
Mit dem Steigen des spez. Gew. steigt auch durchschnittlich die Ausbeute an arom. Kohlenwasserstoff. Die Benzinfraktion 61° – 63° C. (sehr genau dephlegmiert) wurde zweimal durch ein Rohr mit MnO_2 geleitet, das erhaltene Destillat enthielt jedoch keine arom. Kohlenwasserstoffe. Eine genau zwischen 60° u. 80° C. dephlegmierte Benzinfraktion des Rohöls aus Tarnova Dolna gab beim Durchleiten durch ein mit MnO_2 gefülltes Rohr 7,8 Vol. % u. 13,5 Gew. % Nitroprodukte.

Die auf dieselbe Weise und aus demselben Rohöl, wie auch die vorhergehend dargestellte Fraktion von 80° – 100° C. gab nach zweimaligem Durchleiten durch dasselbe Rohr nach dem Nitrieren 40,2 Vol. % u. 69,98 Gew. % Nitroprodukte der angewandten Destillatmenge. Die Fraktion von 120° – 150° C des Wielopoler Rohöls gab nach dem Durchleiten durch dasselbe Rohr folgende Fraktionen 55° – 120° C = 25% Vol.; 120° – 150° C = 60% Vol.; 150° – 200° C = 14,7% Vol. Die Fraktion von 55° – 150° C gab nach dem Nitrieren 52,6 Vol. u. 91,5% Gew. Nitroprodukte. Wie wir also aus dieser Zusammenstellung sehen, steigt mit dem spez. Gew. auch die Ausbeute an arom. Kohlenwasserstoffen, wenn auch dieselbe in erster Linie von der chemischen Zusammensetzung der entsprechenden Fraktion abhängig ist.

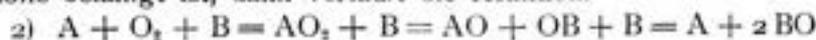
IV.

Als dritten Fall wählten wir die Oxydation mit Hilfe eines Katalysators. Wollen wir zuerst das Wesen der Katalyse bezeichnen, um zu verstehen, welche Substanzen sich besonders zum erwähnten Zwecke eignen würden. Der Begriff der Katalyse durch Berzelius eingeführt, sollte den Vorgang bezeichnen bei Gegenwart eines dritten Körpers, welcher, obzwar er bei der Reaktion keinerlei Veränderung erfährt, trotzdem die Reaktion einleitet oder beschleunigt. MITSCHERLICH spricht in diesem Falle von einer Kontaktwirkung und KESSLER von einer chemischen Induktion. Heute wird vom Standpunkte des Mechanismus der Reaktion zwischen diesen beiden Begriffen eine Scheidung gemacht, wenn auch in beiden Fällen derselbe Endzweck erreicht wird. Im ersten Falle

handelt es sich um die Beschleunigung einer auch ohnedies, wenn auch mit einer kleineren Geschwindigkeit verlaufenden Reaktion durch einen dritten Körper; im zweiten Falle um eine Auslösung einer ruhenden Reaktion. OSTWALD (Grundlinien der anorg. Ch. S. 109 vergl. auch VANT HOFF Vorlesungen I 211). nennt Katalyse diejenige Beschleunigung einer langsam verlaufenden Reaktion durch einen dritten Körper; „diejenige“ Beschleunigung, weil dieselbe auch negativ arbeiten d. h. (BREDIG, Zeitschr. phys. Ch. XXXI 324, XXXVII) eine bestimmte Reaktion verlangsamten kann. Wie wir also aus diesem Begriffe entnehmen können, kann man die Oxydationserscheinungen bei der Autooxydation auch unter die Katalytischen plazieren. Nur aus Rücksicht auf die Vielseitigkeit der letzteren werden dieselben von den vorherigen getrennt. ENGLER u. WEISSBERG (Loc. cit.) sehen es für notwendig an, die bei der Autooxydation stattfindenden katalytischen Erscheinungen zusammenzufassen und nennen dieselben „Autooxykatalytischen“, worunter dieselben die Übertragung eines Molekül Sauerstoff durch Vermittelung eines Autooxykatalyzators verstehen. Ausserdem wird noch unterschieden zwischen einer haemimolekularen oder atomistisch oder molekular auf den Acceptor übertragenen. Im zweiten Falle haben wir zu tun mit der schon oben besprochenen indirekten Autooxykatalyse z. B. nach dem Schema:



oder, falls AO zur weiteren atomistischen Übergabe des Sauerstoffs befähigt ist, dann verläuft die Reaktion.



Also nur in diesem einen Falle regeneriert sich der Katalysator. Die Metalle sind ausgezeichnete Autooxydatoren und eine ganze Reihe von Reaktionen ist bekannt, in welchen dieselben als Sauerstoffüberträger wirken. Wir wissen zum Beispiel, dass die Metalle der Alkalien leicht in Superoxyde übergehen. So übergibt z. B. das Natriumsuperoxyd seine ganze Sauerstoffmenge der Kohle, falls dieselben gemeinschaftlich auf 300° — 400° erwärmt werden (BAMBERGER, Ber. XXXI 451—ein Beispiel auf den obgenannten Fall No. 2). Falls wir jedoch dasselbe (NaO_2) der Einwirkung von met. Na, Phosphor, Schwefel u. a. aussetzen, erhalten wir Natriumoxyd bez. die Oxyde der anderen. (Beispiel am Fall No. 1.)

Das Platin ist der bekannteste und meist bewährte metallische Katalysator, der besonders zur Fabrikation von Schwefelsäure nach dem Kontakt-Verfahren gebraucht wird. (Vergl. KNIETSCH, Ber. XXXIV 406). Auch Platin wirkt so wie z. B. met. Natrium vermittelt Zwischenreaktionen, indem sich gewissermassen Superoxyde bilden, welche zwar bis zur Zeit nicht isoliert werden konnten. Es gelang jedoch, eine ganze Reihe von Reaktionen aufzufinden, welche dieses Verhalten beweisen. (Vergl. ENGLER U. WÖHLER, Zeitschr. Anorg. Ch. XXIX I auch WÖHLER L., Ber. XXXVI 3475). Ausser den Metallen wirken als Sauerstoffüberträger auch Salze, welche noch einen ungesättigten metallischen Charakter aufweisen. Das wichtigste in dieser Hinsicht ist das Eisenoxyd Fe_2O_3 (welches zur Fabrikation von Schwefelsäure Kupfersalze, welche zum Deaconprozesse der Darstellung von Chlor gebraucht werden). Zu derselben Gruppe gehören auch scheinbar neutrale Körper, wie z. B. Kieselguhr, Glas, Kohle, Ton, welche bei hoher Temperatur oder bei der Belichtung als Katalysatoren wirken. Alle diese erwähnten Mittel versuchten wir zu unserem Zwecke zu verwenden, und in allen haben wir es eigentlich mit speziellen Fällen der Autooxydation zu tun, die wir schon bereits erwähnt haben. Wenn wir jedoch dieselben besonders behandeln, so haben wir die oben erwähnten Klassifikationsrücksichten im Auge. Bei allen diesen Prozessen haben wir mit einer abwechselnden Oxydation und Reduktion der Metallverbindungen zu tun, wobei die Stetigkeit des Prozesses einerseits durch die Leichtigkeit der Oxydation des Katalysators bedingt ist, andererseits durch die Gegenwart von Körpern, welche die ganze Sauerstoffmenge demselben abzunehmen vermögen. In diesem Falle ist auch der Verlauf der Reaktion in weiteren und engeren Grenzen von der Menge des Überträgers abhängig. Was nun unsere Versuche betrifft, so untersuchten wir das Verhalten der Petrolkohlenwasserstoffe, falls wir die Dämpfer derselben durch eine erhitzte Röhre, gefüllt mit 1) Platinasbest, 2) Kupfer und Eisensalzen und 3) mit Coks.

1). Wir füllten das Rohr mit ca. 15%igem Platinasbest von KAHLBAUM Berlin, und nachdem dasselbe zur Rotglut erhitzt worden war, liessen wir dieselben Dämpfe von Petroldestillat mit Luft gemischt, durchstreichen. Eine Benzinfraktion von 65° — 67° C siedend, gab nach einmaligem Durchleiten durch das Rohr überhaupt keine arom. Kohlenwasserstoffe.

Eine bereits nitrierte Benzinfraktion des Bitkover Rohöls gab nach einmaligem Durchleiten durch das Rohr 5 Vol. u. 8,7 Gew. % Nitroprodukte. Eine von 200°—250° C siedende Petrolfraktion des Rohöls von Tarnowa Dolna gab nach einmaligem Durchleiten durch das Rohr ein Destillat, welches folgende Fraktionen ergab:

54°—100° C	=	3,2	Vol. %
100 — 120°	"	1,6	"
120 — 150°	"	5,6	"
150 — 200°	"	29,8	"
200 — 250°	"	58,8	"

Die von 54°—200° C. siedenden Fraktionen haben wir zusammen nitriert, wobei 72 Vol. % des angewandten Destillates durch die Salpeterschwefelsäure umgewandelt worden ist, während die Menge der Nitroprodukte 64 Vol. u. 111,3% Gew. betragen hatte. Die Fraktion 200°—250° haben wir nicht weiter nitriert.

2). Von den durch katalytische Eigenschaften ausgezeichneten Salzen versuchten wir Kupfersulfat u. Eisensulfat. Trotzdem die katalytischen Eigenschaften des Kupfersulfats Gegenstand vielfacher Erörterungen und Untersuchungen waren (LOTHAR MAYER, Ber. XX 3060; A. TITOFF, Z. physik. Chemie. XLV 641 betrachtet dasselbe als besonders energischen Katalysator), gelang es uns trotzdem nicht, mit dessen Hilfe aromatische Kohlenwasserstoffe zu erhalten, obzwar wir die Versuche mit verschiedenen Modifikationen durchgeführt haben. Die Ursache dieses Misserfolges konnten wir uns nicht erklären.

Sehr günstig verliefen die Versuche mit Eisensulfat. Wir füllten das Rohr mit Ferrosulfat, das wir vom Krystallwasser durch Erhitzen im Rohre ohne Luftzutritt befreit haben. Nachdem das Rohr schwach rotglühend wurde, liessen wir dasselbe eine bereits nitrierte und mehrere Mal dephlegmierte Benzinfraktion von 99°—101° C unter gleichzeitigem Zutritte eines Luftstromes passieren. Anfänglich entwickelte sich Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff aus dem Rohre, nachdem wir jedoch den Luftstrom verstärkt hatten, liess die Entwicklung fast vollständig nach und bloss minimale Spuren von Schwefelwasserstoff machten sich in den Gasen durch den Geruch bemerkbar. Wir liessen das Benzin zweimal das Rohr durchstreichen und erhielten dabei ein Destillat, welches in folgende Fraktionen zerfiel:

80° — 99° C	= 45,4	% Vol.
99° — 101° C	= 26,6	" "
101° — 110° C	= 27,6	" "
Rückstand	= 5,3	" "

Wie wir aus diesen Zahlen ersehen, sind bloss 26,6 Vol. % der ursprünglichen Fraktion unverändert geblieben, während alle anderen 75,4 Vol. % als frisch gebildete, hauptsächlich aromatische Kohlenwasserstoffe anzusehen sind. Die Menge der erhaltenen Nitroprodukte beträgt 54,8 Vol. und 55,2 Gew. % des angewandten Destillates.

Schliesslich haben wir noch Versuche mit einem Naphthakoks, mit dem wir das Rohr gefüllt haben, durchgeführt; die Resultate waren jedoch negativ, eine Bildung von arom. Kohlenwasserstoffen konnte auf diese Weise nicht konstatiert werden.

Was nun die Untersuchung der erhaltenen Nitroprodukte betrifft, so hatte für uns nur die Identifizierung der niedrigst siedenden Individuen besonderes Interesse. Sehr viel Anhaltspunkte auf die eventuelle Gegenwart von arom. Kohlenwasserstoffen bot uns schon die fraktionierte Destillation. Wenn wir z. B. ein Destillat erhielten, welches zwischen den Siedegrenzen 80°—140° C. übergang, war es schon von vornherein unmöglich, dass andere arom. Kohlenwasserstoffe als Benzol, Toluol und die Xylole anwesend wären. Nach dem Nitrieren konnten wir deshalb nur die Nitroprodukte dieser drei Kohlenwasserstoffe erhalten. So nehmen wir z. B. einen der zuletzt beschriebenen Versuche 94,6 % Vol. eines zwischen 80°—110° C. siedenden Destillates—die erhaltenen 95,2 % Gew. Nitroprodukte können nur aus Nitrobenzol und höchstens noch Nitrotoluole bestehen. Um jedoch ganz unzweideutig über die erhaltenen arom. Kohlenwasserstoffe orientiert zu sein, untersuchten wir die erhaltenen Nitroprodukte auf die Gegenwart von Nitrobenzol, Toluole und Xylole. Da jedoch die aus jedem Versuch stammende Destillatmenge zu gering war, um einzeln untersucht zu werden, und dies die ganze Untersuchung unnötig komplizieren würde, vereinten wir alle Nitroprodukte, und darin erst suchten wir die einzelnen zu identifizieren. Selbstverständlich ist die auf diese Weise erhaltene Ausbeute der einzelnen Nitroprodukte nur ein Durchschnitt der aus verschiedenen Versuchen erhaltenen—deshalb hat es keinen Zweck, dieselben anzugeben. Um die erhaltenen Nitroprodukte zu identifizieren, wuschen wir dieselben mit verdünnter Natron-

lauge und nachher mehreremal mit Wasser, und nachdem dieselben getrocknet wurden, teilten wir dieselben in folgende Fraktionen: 200°—210° C, 210°—230° und oberhalb 230° C. Die erste Fraktion wurde nochmals destilliert, wobei die ganze Menge des Nitrobenzols zwischen 205°—210° überdestillierte. Das erhaltene Destillat wurde zwecks Beweisführung, dass dasselbe aus Nitrobenzol besteht, mit Zinn und Salzsäure reduziert, das erhaltene Öl mit Wasserdämpfen überdestilliert, mit Äther ausgeschüttelt und endlich nach dem Abreiben des Äthers überdestilliert. Das ganze Öl ging fast vollständig bei 184° über. Der Siedepunkt und die Reaktionen mit Kaliumbichromat und Chlorkalk bewiesen die Anwesenheit von Anilin, also auch des Nitrobenzols. Die Fraktion 210°—230° wurde gleichfalls mit Zinn und Salzsäure reduziert und wie die erste Fraktion weiter behandelt mit dem Unterschied, dass wir das nach dem Zerlegen mit Kalilauge erhaltene Öl mit Äther ausgeschüttelt und in die ätherische Lösung gasförmige Salzsäure eingeleitet haben. Das bei diesem Prozesse in der Form eines braunen Öles ausgeschiedene schwerlösliche Hydrochlorid wurde aus einer geringen Menge Salzsäure mehreremal umkrystallisiert. Wir erhielten schön geformte Krystalle vom Smp. 214°C. Das Hydrochlorid des *o*-Toluidins schmilzt bei 215°, *para* bei 243°. Ausserdem erhielten wir beim Stehen der aus dieser Fraktion erhaltenen Nitroprodukte in der Kälte kleine Krystallnadeln, welche abfiltriert, ausgedrückt auf Ton und mehreremal aus Alkohol umkrystallisiert von Smp. 62°—70° C, ergaben. Dinitrotoluol schmilzt bei 70° C. Damit ist also auch die Gegenwart von Toluol und seiner Nitroprodukte in den Destillaten bewiesen. Die dritte Fraktion wurde nochmals in der Hitze nitriert. Nach dem Abkühlen schieden sich Krystallnadeln aus; dieselben wurden mehreremal aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Der Smp. derselben betrug 175° C (Trinitro-*i*. Xylol 176 C).

Soviel, was die chemische Identifizierung betrifft. Wir möchten jedoch gelegentlich noch betonen, dass wir die Versuche in dieser Hinsicht für nicht erledigt betrachten, und es wichtig wäre, auch die Ausbeute der einzelnen Kohlenwasserstoffe bei den verschiedenen Versuchen festzustellen. Bei den beschränkten Mengen der Nitroprodukte, die uns nach jedem Versuche zur Verfügung standen, war es uns unmöglich, dies durchzuführen. Sehr wichtig bleibt es weiter, die Bedingungen, die die Bildung von

höher siedenden arom. Kohlenwasserstoffen, wie Naphthalin und Anthracen besonders günstig beeinflussen, festzustellen.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Ausbeute derselben mit steigender Reaktions-Temperatur steigt, so wie dasselbe auch beim Steinkohlenteer der Fall ist. Wir untersuchten gelegentlich einen Rückstand von einem Benzin, welches durch das Rohr durchgeleitet und nachher bis 200° C überdestilliert worden war, wir konnten jedoch die Gegenwart von höher siedenden nicht arom. Kohlenwasserstoffen nicht nachweisen. Wegen Zeitmangel kamen wir nicht dazu, Versuche in dieser Hinsicht anzustellen, wir behandeln jedoch die Frage als offen und behalten es uns vor, auf dieselbe, wie auch auf andere Fragen aus diesem Gebiete, noch gelegentlich zurückzukommen.

BENZIN UND SEINE BEHANDLUNG

VON

G. POLACK

Die ständig zunehmende Bedeutung des Benzins für Licht- und Krafterzeugung lässt es angezeigt erscheinen, die Eigenschaften dieses hochwichtigen Stoffes einer näheren Betrachtung zu unterwerfen und an denselben nachzuweisen, wie Benzin behandelt werden muss, sodass seine Verwendung gefahrlos wird.

Benzin wird aus dem Erdöl hergestellt, welches meist aus einer homologen Reihe von Kohlenwasserstoffen mit einfacher Bindung der Kohlenstoffatome besteht. Es sind dies gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Paraffine, die sich durch die Formel $C_n H_{2n+2}$ ausdrücken lassen.

Die Dichte derselben nimmt mit steigender Kohlenstoffatomzahl zu, mit derselben steigt auch der Siedepunkt. In Wasser sind sie unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen löslich. Rauchende Schwefelsäure greift sie nicht an.

Die einzelnen Kohlenwasserstoffe aus dem Rohöl darzustellen, ist sehr schwer und bedeutungslos für die Technik. Man trennt die verwertbaren Produkte durch fraktionierte Destillation.

Das Erdöl wird zuerst von erdigen und wässrigen Bestandteilen durch Abscheidung befreit und darauf in einer Destillationsblase mittelst Dampf ganz allmählich erhitzt. Die sich bei einer bestimmten Temperatur bildenden Dämpfe werden durch eine Kühlschlange geleitet, so dass die sich niederschlagenden Kondensate einen der Erzeugungstemperatur entsprechenden höchsten Siedepunkt erhalten.

Die Zusammensetzung der Rohöle ist eine sehr verschieden-

artige. Selbst solche, welche nebeneinander liegenden Bohrlöchern entnommen werden, weisen andere Mischungsverhältnisse auf. Auch die Teufe, aus der das Rohöl stammt, ist von Einfluss auf seinen Gehalt an einzelnen Teilen. Im allgemeinen sind die Erdöle aus grösseren Teufen spezifisch leichter, als die aus geringeren, doch lassen sich allgemeingültige Regeln hierfür nicht aufstellen.

Sicher ist jedoch, dass in der Tiefe unseres Erdballes noch enorme Vorräte schlummern, die der Hebung harren, und es scheint, dass das Erdöl viel weiter über die ganze Erde verbreitet ist, als die Kohle. Nachdem seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts die Erdölquellen wirtschaftlich zuerst in Amerika ausgebeutet wurden, fing man einige Jahrzehnte später an, auch die flüssigen Schätze am Kaspischen Meere zu verwerten, und sehr langsam folgte die Aufschliessung dieser Bodenreichtümer in anderen Ländern; Indien, Rumänien, Galizien sind erst kurze Zeit in den Wettbewerb eingetreten, in allerjüngster Zeit auch Lothringen und unsere Heimatsprovinz Hannover, in der sich in dem Orte Wietze in der Nähe von Celle ein kleines Pennsylvanien zu entwickeln beginnt. Aus unseren afrikanischen Kolonien wird das Vorkommen von Erdöl gemeldet, ebenso wie in Mesopotamien an verschiedenen Stellen Erdölquellen nachgewiesen sind.

Die einzelnen Stoffe, aus denen die Kohlenwasserstoffreihe besteht, heissen: Methan CH_4 , Aethan C_2H_6 , Propan C_3H_8 , Butan C_4H_{10} , Pentan C_5H_{12} , Hexan C_6H_{14} , Heptan C_7H_{16} , Octan C_8H_{18} etc.

Die Stoffe, aus denen Benzin in der Hauptsache besteht, sind Pentan, Hexan, Heptan und Octan. Dasselbe wird unter den verschiedenartigsten Namen in den Handel gebracht, die meist der Phantasie entsprungen sind, mit dem Wesen des Stoffes aber nicht das mindeste zu tun haben.

Einige dieser Namen seien hier angeführt: Rhigolen, Petroleumäther, Gasolin, Hydririn, Ligroin, Solin, Cymogen, Keroselen, Neolin, Kanadol, Gasäther, Benzolin, Gasin, Petroleumspirit, Stellin u. a.

Dagegen sind Benzin und Benzol zwei gänzlich verschiedene Körper. Das letztere ist ein aromatischer Kohlenwasserstoff von der Formel C_6H_6 und hat ganz andere Eigenschaften wie Benzin.

Es empfiehlt sich, die Benzine als Leicht-, Mittel- und Schwerbenzine zu unterscheiden, je nach den Siedepunkten und den spezifischen Gewichten. Im Handel werden sie nach den letzteren bewertet. Je leichter das Produkt, um so wertvoller ist es.

Leichtbenzin, hauptsächlich zu Leuchtzwecken verwendet, hat einen höchsten Siedepunkt von 85 Grad, ein spezifisches Gewicht von 0,64—0,68 und besteht hauptsächlich aus Pentan und Hexan.

Mittelbenzin, hauptsächlich zu Kraftzwecken verwendet, hat einen höchsten Siedepunkt von 100 Grad, ein spezifisches Gewicht von 0,675—0,72 und besteht hauptsächlich aus Hexan und Heptan.

Schwerbenzin, hauptsächlich zu Lösungszwecken benutzt, hat einen höchsten Siedepunkt von 120 Grad und ein spezifisches Gewicht von 0,725—0,75 und besteht hauptsächlich aus Heptan und Octan.

Das Petroleum, welches bei weiterer Destillation des Rohöls dem Schwerbenzin folgt, siedet zwischen 150 und 300 Grad und hat ein spezifisches Gewicht von 0,78—0,82. Es besteht aus Octan bis Heptadecan $C_{17}H_{34}$.

Die Schmieröle und Vaseline sieden über 300 Grad, ihre spezifischen Gewichte liegen über 0,82 und sie enthalten noch höhere Homologe.

Wie aus beigehefteter Tabelle ersichtlich ist, weichen Zusammensetzung und spezifisches Gewicht bei den Leichtbenzinen verschiedener Herkunft sehr erheblich von einander ab. Die Resultate der Tabelle sind durch sehr sorgfältig fraktionierte Destillation einer Anzahl von Benzinproben der verschiedensten Herkunft gewonnen; es kam in diesem Falle besonders darauf an, die Stoffe nach von 10 zu 10 Grad steigenden Siedepunkten zu trennen und festzustellen, wieviel Prozent über 80 Grad siedende Teile in den einzelnen Lieferungen enthalten sind.

An den verschiedenen spezifischen Gewichten lässt sich ungefähr die prozentische Zusammensetzung der Materials beurteilen.

Es ergibt sich aus der Tabelle, dass es zwei ganz gleichmässig zusammengesetzte Benzine verschiedener Herkunft überhaupt nicht gibt.

Die Tabelle ergibt ausserdem, dass das spezifische Gewicht um so geringer ist, je mehr leichtsiedende Teile in einem Benzin enthalten sind.

Die Benzine sind sämtlich leicht bewegliche Flüssigkeiten, welche alle Fette schnell auflösen. Es ist schwer, Dichtungen für Benzin zu finden, da fast alle unsere Dichtungsmittel Fett enthalten. Die Dichtungen werden daher in Berührung mit Benzin nach kurzer Zeit durchlässig.

Selbst Gummi wird gelöst und darf deshalb nicht verwendet werden.

Besonders schwierig ist es, Benzinähne dicht zu halten, da, sobald das zur Bewegung des Hahnkükens erforderliche Fett durch das Benzin gelöst ist, das Kükens sich nur schwer drehen lässt und gewöhnlich Riefen bekommt, die zu Undichtigkeiten Veranlassung geben. Man wendet deshalb in allerneuester Zeit Hähne an, deren Körper mit einer Kohle ausgebüchst ist, wie sie für elektrische Bogenlampen hergestellt wird. In diese Kohlenbüchse wird ein Rotgusskonus sehr sorgfältig eingeschliffen, derselbe bedarf keines Schmiermittels, sondern bleibt dicht, auch wenn er ständig mit Benzin in Berührung ist.

Einen solchen mit Kohlen ausgebüchsten Hahn habe ich hier.

Zum Verschluss von Benzinfassern verfährt man am besten folgendermassen: Es wird die Spundfläche des Fasses mit heissem Leim bestrichen, ein in heissen Leim getauchter Asbestring darauf gebracht und der Stopfen fest zugeschraubt. Hierauf wird der beim Festschrauben heraustretende warme Leim mit dem Pinsel gleichmässig um die Dichtungen verteilt.

Da jedes Benzin leichtflüchtige Teile enthält und diese die wertvollsten sind, so ist z. B. die Sonnenwärme, welche auf ein schlecht verschlossenes Transportfass wirkt, verlustbringend für den Verbraucher.

Diese Leichtflüchtigkeit des Benzins schliesst eine grosse Feuersgefahr in sich. Je leichter ein Stoff brennbare Dämpfe zu entwickeln vermag, um so feuergefährlicher ist er, besonders, wenn diese Dämpfe schon bei niedriger Temperatur entstehen.

Schüttet man kleine Mengen Benzin auf einen Tisch, so verdunstet dasselbe sehr schnell, die Dämpfe sind schwerer als Luft, sie sinken zu Boden und werden durch den Zug fortgeführt. Z. B. zieht der durch einen brennenden Ofen erzeugte Zug Benzindämpfe zu dem Feuer und diese können sich entzünden.

VERSUCH.

Unter gewissen Umständen mischen sich die Dämpfe auch mit der Luft und erzeugen dann, ebenso wie andere brennbare Gasluftgemische, Explosionen. Es soll deshalb hier untersucht werden, wie die Verbrennung vor sich geht, und wann eine Explosion eintritt.

Beim grossen Publikum ist, der Explosionsgefahr des Benzindampfes wegen, die irrtümliche Ansicht verbreitet, dass das flüssige Benzin ein Explosivstoff sei. Es wird von gewissen Seiten dieser Irrtum genährt, es wird sogar der Glaube verbreitet, dass ein mit Benzin gefülltes Fass durch einen Blitzstrahl zum Explodieren gebracht werden könne, und es werden explosions sichere Gefässe angepriesen.

Es soll meine Aufgabe sein, diese Irrtümer rechnerisch und durch Versuche nachzuweisen.

Benzin in flüssigem Zustande kann niemals explodieren und auch nur dann verbrennen, wenn grosse Quantitäten Luft zur Verfügung stehen.

Ich werde zeigen, dass man die mit Luft gemischten Dämpfe aus einem teilweise mit Benzin angefülltem Gefäss austreiben und anzünden kann, sobald man aber versucht, die Flamme in das Gefäss hineinzusaugen, so erlischt dieselbe.

Ich habe hier zwei Flaschen, beide zum Teil mit Benzin gefüllt. Die Flaschen sind untereinander durch Rohre so verbunden, dass, sobald man die Heberwirkung eingeleitet hat, der Inhalt der einen in die andere fliesst. Die durch das einfließende Benzin verdrängte Luft ist mit Benzindämpfen geschwängert, daher brennbar, also Luftgas. Ich hebe jetzt die grössere Flasche, das Benzin tritt in die kleinere über, dadurch muss also Luft verdrängt werden und ich kann, je nachdem ich die Flasche mehr oder weniger hebe, eine längere oder kürzere Flamme erzeugen.



VERSUCH.

Sobald ich dagegen die grössere Flasche senke, so muss durch das aus der kleineren wieder ausfliessende Benzin auch eine saugende Wirkung eintreten, die Flamme müsste also in die kleine Flasche hineingesaugt und das in derselben befindliche Dampf- und Luftgemisch oder gar das flüssige Benzin entzündet werden. Wie Sie sehen, schlägt jedoch die Flamme nicht in das Gefäss hinein, sondern erlischt, einfach weil es im Gefässe an der erforderlichen Verbrennungsluft fehlt. — Dieses Experiment



beweist sicher und deutlich, dass in ein mit Benzin gefülltes Fass eine Flamme oder ein Blitz hineinschlagen kann, ohne eine Entzündung oder gar eine Explosion hervorzurufen.

Wir müssen uns den Verbrennungsvorgang des Benzins klar machen.

Es sei der Einfachheit wegen angenommen, Benzin bestände nur aus Pentan.

Jedenfalls ist dieser Körper einer der leichtflüchtigsten, also für unsere rechnerische

Untersuchung der geeignetste, der in Frage kommen kann.

Pentan hat die chemische Formel: C_5H_{12} , die Verbrennung desselben vollzieht sich daher nach der Gleichung:



Pentan verbrennt zu Kohlensäure und Wasserdampf.

3,2249 Gr. oder 5,04 ccm. flüssiges Pentan ergeben durch Verdunsten bei 0 Grad und 760 mm Quecksilbersäule einen Liter Pentandampf.

Ein Liter Pentandampf gebraucht zu seiner Verbrennung 8 Liter Sauerstoff. Da die Luft etwa 21 Volumteile Sauerstoff und 79 Volumteile Stickstoff enthält, so sind 38,17 Liter Luft erforderlich, um einen Liter Pentandampf überhaupt verbrennen zu können.

Vergleichen wir dagegen den Verbrennungsprozess des Wasserstoffes nach der Gleichung,



so ergibt sich, dass zur Verbrennung von 1 Liter Wasserstoff nur 0,5 Ltr. Sauerstoff oder 2,39 Liter Luft erforderlich sind.

Es gibt kein einziges, technisch verwertetes, brennbares Gas, zu dessen Verbrennung so gewaltige Luftmengen notwendig sind, wie beim Benzin. Daraus erfolgt ohne weiteres, dass man brennendes Benzin am leichtesten dadurch löscht, dass man ihm die Luft entzieht.

Dies soll an einem Beispiel erläutert werden.

Auf dem Fussboden eines Raumes von 5 m Länge, 4 m Breite und 4 m Höhe war Benzin ausgelaufen; aus Übermut oder Unachtsamkeit wurde dasselbe entzündet, der Mann sah sich in einer Sekunde von einem Flammenmeer umgeben, er lief zur Tür hinaus und verschloss diese hinter sich. Das Feuer erlosch aus Luftmangel von selbst. Wie stark dasselbe gewütet hatte, war am besten daran zu erkennen, dass die aus starkem Siemensdrahtglas hergestellten, fest eingemauerten Fenster total zersprungen waren, das Glas wies zahllose Risse auf, hielt jedoch dicht, frische Luft konnte in den Raum nicht eindringen, und das Feuer erlosch.

Besonders charakteristisch bei dem Brande war die Tatsache, dass teilweise mit Benzin gefüllte, weich gelötete Blechgefäße in den Lotnähten bis auf den Benzinspiegel aufgeschmolzen wurden, das flüssige Benzin hatte also, genau wie sonst das Wasser, das vollkommene Aufschmelzen der Gefäße und das Auslaufen der darin befindlichen Flüssigkeit verhindert.

Etwa 15 unter gleichen Verhältnissen im Verlauf einiger Jahre von mir beobachtete Brände ergaben die Bestätigung dieser Tatsache. Ein solcher Brand im Keller eines Hotels ergab sogar das überraschende Resultat, dass meiner Firma die Aëro-gengas-Beleuchtung einer staatlichen Lehranstalt übertragen wurde, nachdem die Baukommission die Folgen dieses Brandes in Augenschein genommen hatte.

In den meisten Fällen konnte ich feststellen, dass Gefäße aus weichgelöteten Blechen, die mit Wasser gefüllt waren, genau ebenso bis auf den Flüssigkeitsspiegel durch die Hitze aufgeschmolzen waren, wie die dicht daneben stehenden, mit Benzin gefüllten. Fast jedesmal wurden die Brände durch Aufwerfen von Sand oder durch Luftabschluss mit leichter Mühe gelöscht.

Ein Benzinbrand, der vor einigen Jahren in einer unserer

Grossstädte ausbrach, ergab nach den mir zur Verfügung stehenden Zeitungsberichten, wie wenig die dortige, sonst als muster-gültig bekannte Feuerwehr mit der Eigenart des Benzins vertraut war.

In dem Keller eines vierstöckigen Wohnhauses wurden vorschriftswidrig zwei Fässer Benzin aufbewahrt. Beim Abfüllen des einen ging man unvorsichtig mit brennendem Licht um, und das Benzin entzündete sich; beide Fässer, das eine offen, das andere geschlossen, lagen im Feuer, das zum Kellerfenster herausschlug. Die Feuerwehr brachte es fertig, das verschlossene, aber naturgemäss stark erhitze, aus geschweissten Blechen hergestellte Fass auf die Strasse zu schaffen; dasselbe hatte bisher der Spannung der durch die Hitze erzeugten Benzindämpfe Stand gehalten, und hätte deshalb sich selbst überlassen werden können. Statt dessen wurde die Spundverschraubung geöffnet, der herausschiessende Strahl von Benzindampf entzündete sich und ergab eine Flamme von der Höhe mehrerer Stockwerke.

Noch vor kurzer Zeit wurde ich auf den Truppenübungsplatz Münster berufen, woselbst ein Benzinbrand stattgefunden hatte. Ein besonders dazu erbauter hölzerner Schuppen, dicht zwischen der Aërogengasanstalt und dem Gasbehälter gelegen, enthielt einige Fässer Benzin. Der die Aërogengasanstalt bedienende Soldat hatte vorschriftswidrig abends den Rest eines Fasses, das mit einer Rohrleitung und Pumpe zum Abfüllen versehen war, in einen offenen Eimer abgefüllt, dann den Raum mit offenem Licht betreten, sodass das Benzin im Eimer sich entzündete. Es brannte naturgemäss sehr bald auch der aus dem zweiten Fass ausströmende Benzindampf, sowie das hölzerne, mit Pappe gedeckte Dach und die hölzernen Wände. Trotzdem gelang es, das brennende Fass mit Stangen herauszuziehen und die Flammen zu ersticken. Das Feuer, das den Schuppen ergriffen hatte, wurde gelöscht, ehe derselbe ganz zerstört war. Bemerkenswert bei diesem Brande war, dass die Be'uchungsanlage ruhig weiter funktionierte, und dass weder die Gasbehälter noch die Gasanstalt in Mitleidenschaft gezogen wurden, trotzdem der Brandherd nur 1 $\frac{1}{4}$ m von beiden entfernt war.

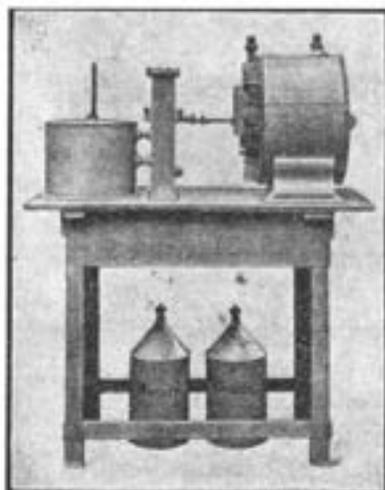
Nicht als Beweis, sondern lediglich als Kuriosum möchte ich hier noch anführen, dass der Dampfer „K y t h o s“ der Deutschen

Levante-Linie am 23. Mai 05 Hamburg nach dem Mittelmeer verliess; derselbe hatte 4 Fässer mit 850 Kilogramm Benzin an Deck geladen. Am 3. Juni erhielt ich die Nachricht, der Dampfer habe mit Feuer an Bord Portland als Nothafen anlaufen müssen. Das Benzin sei bei Ausbruch des Brandes jedenfalls zuerst über Bord geworfen worden. Ich sandte mit der nächsten Gelegenheit Ersatz. Nicht gering war mein Erstaunen, als ich am 1. Juli die Mitteilung erhielt, der „Kythnos“ sei wieder in Hamburg eingetroffen und habe von der unbeschädigt gebliebenen Ladung zuerst die 4 Fässer Benzin unversehrt wieder gelöscht.

Um zu sehen, ob auch ein zu diesem Zweck erzeugter Brand meine bei den 15 Benzinbränden gemachten Wahrnehmungen bestätigt, habe ich folgenden Versuch angestellt: Ich habe zwei Gefässe, von denen eins mit Benzin, eins mit Wasser zum Teil gefüllt waren, auf einen hölzernen Tisch gestellt, während zwei Kannen, von denen die eine etwa zur Hälfte mit Benzin, die andere mit Wasser gefüllt wurden, unter dem Tische Platz fanden.

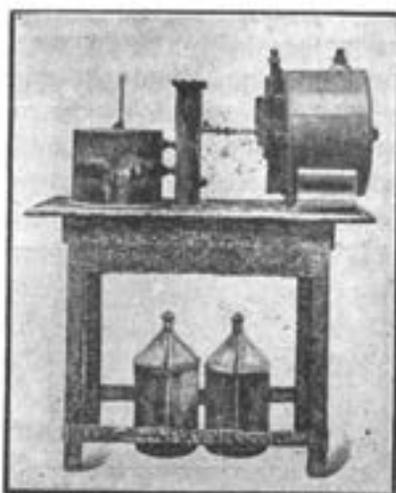
Letztere waren vollkommen von leichten Holzkloben und mit Benzin besprengten Hobelspänen umgeben. Dieses Material wurde angezündet, und es dauerte nicht lange, bis die Deckel der direkt im Feuer stehenden weich gelöteten Blechkannen aufschmolzen. Die sich entwickelnden Benzindämpfe verstärkten das Feuer, und sehr bald fing auch die Benzindämpfe an zu brennen, die sich in dem Gefässe auf dem Tische entwickelten.

Zuerst züngelten die Flammen aus der Stopfbüchse, alsdann brannte das Leder, mittelst welchem die Verschraubung des Standglases auf dem Benzinbehälter gedichtet ist, durch, merkwürdiger Weise blieb das Glasrohr dicht und wies nur zahllose Sprünge auf. Alsdann schmolzen die senkrechten Lotnähte



des eckigen Kastens bis auf den Benzinspiegel und erst dann die Nahte am runden Deckel auf. Ganz ebenso verhielten sich die Nahte an dem mit Wasser gefüllten Gasmesser.

Nachdem das Feuer eine Zeitlang sehr stark gebrannt hatte, wurde es durch zwei Strahlrohre mit leichter Mühe gelöscht, der Wasserstrahl wurde allmählich, vom Boden ausgehend, nach oben geführt und die Flamme durch denselben gleichsam abgehoben. Jedenfalls ist es bemerkenswert, dass man auf diese Weise auch Benzinbrände mit Wasser ablöschen kann.



Es sei mir gestattet, an dieser Stelle unserm Herrn BRAND direktor Effenberger meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für seine Bereitwilligkeit, den Versuch auf dem Hofe der hiesigen Branddirektion vornehmen zu dürfen und für die bei demselben geleistete Unterstützung.

Der Versuch hat die Beobachtung bei den anderen Benzinbränden bestätigt, dass im Feuer liegende Benzingefässe nicht exp'odieren, sofern die in denselben sich bildenden Dämpfe freien Abzug haben,

wie dies bei weichgelöteten oder mit Schmelzpropfen versehenen Gefässen der Fall ist.

Bei einem solchen Brande entwickeln sich naturgemäss grosse Mengen brennbarer Dämpfe, gleichzeitig wird aber auch der Bedarf an der zur Verbrennung dieser Dämpfe erforderlichen Luft vermehrt.

Da bekanntlich zur Verbrennung von 1 Liter Benzindampf etwa 38 Liter Luft nötig sind, so wächst der Luftbedarf um das 38 fache gegenüber der Brennstoffvermehrung, deshalb muss man dafür sorgen, dass der Benzindampf sich recht schnell entwickeln kann. Natürlich muss man in erster Linie Sorge tragen, dass jeder Raum, in dem sich Benzin befindet, so schnell als möglich abgeschlossen werden kann, sodass keine frische Luft hineinzudringen vermag. Daraus folgt ferner, dass die

ONEN
HERKUNFT
ZU DEN ANGEBO

o e		
6	26	2
95	0	1
55	3,62	5
25	9,0	35
55	30,80	29
55	30,32	15
5	19,81	10
95	0,45	2
913	0,0923	0,0

Wände, der Fussboden, die Decke, die Fenster feuersicher sein müssen, und dass die feuersichere Tür nach aussen aufschlagen und von innen leicht zu öffnen sein muss. Solche Räume müssen Ventilation am Boden erhalten; die Öffnungen für dieselbe werden mit engmaschigen, nicht rostenden Drahtnetzen verschlossen.

Es empfiehlt sich, Lagerfässer von über 100 Kg. Inhalt, lediglich der grösseren Haltbarkeit wegen, nur aus geschweissten, genieteten oder hartgelöteten Blechen herzustellen. Dieselben sollten auf $2\frac{1}{2}$ Atmosphären Überdruck geprüft und mit Schmelzfropfen versehen sein, um bei Ausbruch eines Brandes den sich bildenden Dämpfen Abzug zu gestatten. Irgend welcher anderen Vorrichtung, eine Explosion der Fässer zu verhindern, bedarf es nicht. Es sollte aber verboten werden, solche Fässer durch einen am Boden eingeschraubten Hahn abzufüllen, denn erfahrungsgemäss hält weder die Verschraubung, welche Fass und Hahn verbindet, noch das Kücken des letzteren dicht, wenn sie ständig mit Benzin in Berührung sind. Das Umfüllen solcher Fässer sollte nur von oben durch das Spundloch mit Hilfe eines Hebers, oder einer Pumpe geschehen, möglichst so, dass die Luft, welche durch das einzuführende Benzin aus dem Gefäss verdrängt wird, nicht ins Freie treten kann, sondern in das Lagerfass gelangt.

Für kleinere Transport- und Lagergefässe nimmt man am besten Blechkannen, die bis zu 20 Kilogramm Inhalt ganz aus weichgelöteten Blechen hergestellt sein können. Für Mengen bis höchstens 100 Kilogramm verwende man genietete oder geschweisste Gefässe mit weich aufgelöteten, trichterartigen Deckeln mit Verschraubung.

Die Verwendung von Glasballons zum Versand von Benzin sollte überhaupt verboten werden, dieselben sind geradezu gefährlich.

Dies ergibt sich aus folgendem Vorfalle. Zwei junge Leute wollten Zinkplatten, welche zum Autographieren benutzt waren, mit Benzin abwaschen. Anstatt dies in der gewöhnlichen Weise zu tun, gingen sie in den Keller, woselbst eine Ätrogengasanlage stand, öffneten eine Verschraubung an derselben und spülten mit dem ausfliessenden Benzin die Platten ab. Die überlaufende Flüssigkeit liessen sie in einen Glasballon fliessen, der wie üblich in einem mit Stroh ausgefüllten Korbe stand. Es ist

selbstverständlich, dass bei dieser Manipulation in einem nicht sehr hellen Raume, Benzin über den Hals des Ballons in das Stroh rann. Sie begingen hierauf die unglaubliche Unvorsichtigkeit, ein Streichholz zu entzünden, selbstverständlich entflammten sofort die Dämpfe, die sich aus dem übergeflossenen Benzin gebildet hatten. Der Korb brannte lichterloh, das im Glassballon befindliche Benzin begann zu sieden, und die jungen Leute trugen den Ballon in den Nachbarraum. Der eine verbrannte sich beim Tragen des Korbes so schwer, dass er davon lief, der andere muss den Ballon zur Wasserleitung geschleppt und mit Wasser bespritzt haben, denn man fand den Ballon zersprungen und den jungen Mann, wie eine Fackel brennend. Das umherspritzende Benzin hatte seine Kleidungsstücke getränkt, und er büsste durch seine unglaubliche Unvorsichtigkeit sein Leben ein.

Dieser Vorfall ist in der Zeitschrift für Calciumcarbid-Fabrikation und Acetylen-Beleuchtung als schwere Aërogengas-Explosion geschildert worden, wie denn dieses Blatt es sich angelegen sein lässt, u. a. jeden Benzinbrand einer chemischen Wäscherei gewissenhaft unter der ständigen Rubrik Aërogengas-Explosionen zu registrieren. Bisher ist der Vorfall auf dem Truppenübungsplatz Münster offenbar noch der Kenntnis der Redaktion entgangen, und sei daher, trotzdem nicht jeder Benzinbrand, wie wir gesehen haben, eine Explosion ist, der Vollzähligkeit wegen zu nachträglicher Registrierung empfohlen.

In jedem Falle zeigt das Springen des Glasballons deutlich, dass Transport und Lagerung von Benzin in Glasgefässen unzulässig sind, denn auch beim Abladen eines solchen Glasgefässes kann dasselbe zerstört werden. Das leicht bewegliche Benzin verbreitet sich sehr schnell über eine grosse Fläche und dringt schnell in jeden porösen Körper ein, sodass durch einen zersprungenen Ballon ein grosser Brandherd geschaffen werden kann.

Man sollte in Räumen, in denen Benzin lagert, stets grössere Mengen trockenen Sandes und vor allem dichte Tücher zur Hand haben; durch einen sofortigen Luftabschluss vermittelt eines Tuches wird eine aus einem Benzingefässe schlagende Flamme in einem Augenblick erstickt, wie sich dies durch den Versuch nachweisen lässt.

VERSUCH.

Bekanntlich wird Benzin wegen seiner Eigenschaft, alle Fette aufzulösen, vielfach in den chemischen Wäschereien verwendet. Dass das Waschen mit Benzin mit grösster Vorsicht zu geschehen hat, leuchtet nach dem Vorhergesagten ohne weiteres ein. Es muss jedoch noch eine Eigenschaft des Benzins besonders berücksichtigt werden, deren bisher keine Erwähnung geschah.

Benzin erzeugt nämlich einen elektrischen Strom, wenn es mit Wollstoffen zusammen bewegt wird. Namentlich sind weisse wollene Stoffe in Berührung mit Benzin starke elektrische Erreger, sodass sich Funken bilden können, die die gleichzeitig entstehenden Benzindämpfe entzünden. Man hatte früher den Wäschereien vorgeschrieben, die Metallgefässe, in denen solche Wäschen vorgenommen werden, von allen übrigen Metallen durch entsprechende Holzhüllung zu isolieren und hat dadurch Benzinbrände durch elektrische Funkenbildung geradezu hervorgerufen. Man ist dann erst dazu übergegangen, diesen Gefässen durch Drähte Erdschluss zu geben, um die elektrischen Ströme abzuleiten und dadurch unschädlich zu machen. Man mischt ausserdem dem zum Waschen benutzten Benzin ein Zehntel Prozent wasserfreier Magnesiaseife bei, welche die elektrische Funkenbildung aufhebt. Über den Waschrögen hängende, gut schliessende Deckel, die durch einen Handgriff auf die Gefässe gesenkt werden können, ersticken fast im Momente des Entstehens einen derartigen Benzinbrand.

In unserer Fabrik hatte ein Arbeiter Benzin auf den Fussboden geschüttet; der Dampf wanderte, von einer ziemlich entfernt stehenden im Betriebe befindlichen Schmirgelmaschine angezogen, zu dieser hin und wurde durch die herumspritzenden Funken entzündet, dadurch entstand eine lange Stichflamme. Der seiner Unvorsichtigkeit wegen bestrafte Arbeiter kam auf die Idee, eine mit Benzin gefüllte Schale den Funken derselben Schmirgelscheibe auszusetzen, um zu beweisen, dass diese Benzin nicht zu entzünden vermögen. Selbst das in der Schale erwärmte Benzin konnte durch die von der Schmirgelscheibe abspritzenden glühenden Frunken nicht entflammt werden. Ich habe hier in dem Glase Benzin, welches längere Zeit den Funken der Schmirgelscheibe ausgesetzt war. Sie werden auf dem Boden der Flasche die Rückstände derselben sehen. Da ich ohne Schmir-

gelmaschine das Experiment hier nicht vorführen kann, so bitte ich diejenigen Herren, welche sich selbst davon überzeugen wollen, dass sich flüssiges Benzin selbst durch hellglühende Körper nur sehr schwer, vielleicht garnicht entzünden lässt, ihre brennende Zigarre in das Benzin zu tauchen.

Im Gegensatz hierzu ist es jedoch erwiesen, dass sich Benzindämpfe verhältnismässig sehr leicht, selbst durch schwach glühende Körper entzünden lassen.

Wir haben bisher nur die Feuergefährlichkeit des Benzins behandelt und müssen jetzt dazu übergehen, zu untersuchen, unter welchen Umständen ein Gemisch von Benzindampf und Luft Explosion zu erzeugen vermag.

Bei der Verbrennung von 1 Liter Pentandampf in Luft werden, wie vorher nachgewiesen, 38,17 Liter Luft verbraucht, es werden erzeugt 5 Liter Kohlensäure, 6 Liter Wasserdampf und es bleiben 30,17 Liter Verbrennungsprodukt.

Pentan ist eine exothermische Verbindung, deren Zersetzung durch Dissoziation nicht plötzlich erfolgt, sondern allmählich verläuft, indem sie mit steigender Temperatur zunimmt. Die Verbrennung der Gasmenge geht also langsam vor sich. Hat dagegen eine sorgfältige Mischung des Dampfes mit Luft stattgefunden und es erfolgt eine plötzliche Entzündung durch eine lokale, kräftige Druckwirkung, etwa durch Knallquecksilber, so wird eine heftige Explosionswelle eintreten.

Der Explosionsbereich ist nach den Untersuchungen des Herrn Professor Dr. P. EITNER in Karlsruhe abhängig von der Zusammensetzung des Gasgemisches, von der Art der Zündung, von Druck und Temperatur und von der Weite des Gefässes. Der Explosionsbereich nimmt mit der Weite des Gefässes und mit der Temperatur zu.

Von allen brennbaren Gasen, die in Frage kommen, hat nun Benzin oder Pentan den geringsten Explosionsbereich.

In einem 19 mm weiten Rohr ergibt ein Gemisch von Luft und Pentandampf bei einem Gehalt von 2,4 Volumprozenten Pentan noch keine Explosion und bei einem Gehalt von 4,9 Volumprozenten keine Explosion mehr. Der Explosionsbereich liegt also zwischen 2,5 und 4,8 Prozent.

Demgegenüber liegen diese Grenzen

	beim Kohlenoxyd	zwischen	16,6	und	74,8
	„ Wasserstoff	„	9,5	„	66,3

beim Acetylen	zwischen 3,5	„	52,2
„ Leuchtgas	„	8	19,0
„ Alkohol	„	4	13,6

bei einem Rohr von 62 mm Weite und Flammzündung liegen die untern Explosionsgrenzen

bei Wasserstoff	bei 8,5
„ Pentan	„ 1,3

Diese Zahlen ergeben deutlich, dass eine Benzindampfexplosion nur dann eintreten kann, wenn die verhältnismässig sehr engen Grenzen zwischen Dampf und Luft richtig getroffen sind.

Wie wir schon gesehen haben, lässt sich die Entzündung von Benzindämpfen, die einer mit Benzin gefüllten Flasche entweichen, niemals in die Flasche selbst hinein fortpflanzen, da in der Flasche die zur Entzündung erforderliche Luft fehlt. Es ist sogar ein Irrtum, wenn man annimmt, dass eine Flasche, die mit Benzin gefüllt gewesen ist, ohne weiteres explodieren kann.

Bekanntlich bleiben nach dem scheinbar völligen Entleeren eines mit Flüssigkeit gefüllten glattwandigen Gefässes stets noch Reste der Flüssigkeit an den Wänden haften. Diese Reste sind beim Entleeren einer Benzinflasche immer noch so gross, dass das in der Flasche ausserdem vorhandene Luftquantum nicht ausreicht zur plötzlichen Verbrennung der Benzindämpfe.

Man erinnere sich dabei an das bekannte Experiment, einer Flasche mit Hilfe von Löschpapier noch eine grosse Anzahl Tropfen zu entnehmen, nachdem dieselbe 10 Minuten lang mit dem offenen Halse nach unten über einem Glase gestanden hat und keinen Tropfen mehr abgab.

Als weiteres Sicherheitsmoment kommt hinzu, dass die Luft sich stets mit Benzindämpfen sättigt. Der Sättigungsgrad ist abhängig von der herrschenden Temperatur und von den Siedepunkten der Flüssigkeit bzw. von der Dampfension derselben.

Je leichter das Benzin ist, um so stärker wird die Luft mit den Dämpfen beladen.

Die Tension des Pentans bei 0 Grad und 760 mm Barometerstand beträgt 81 mm Quecksilbersäule.

1 Liter Luft nimmt daher bei 0 Grad $\frac{81 \times 100}{760} = 10,66$ Vo-

lumprocente auf. Ein Liter = 1000 ccm Luft, sättigt sich also bei 0 Grad mit 106,6 ccm Pentandampf. Da 1000 ccm Pentandampf 3,2249 Gramm wiegen, so sind einem Liter Luft bei 0

Grad $\frac{106,6 \times 3,2249}{1000} = 0,344$ Gramm Pentans beigemischt.

Bei 10 Grad Wärme beträgt die Dampftension des Penta 132 oder $\frac{132 \times 100}{760} =$ rund 17,4 Volumprozent, d. h. 1 Liter

Luft sättigt sich bei 10 Grad mit $\frac{174 \times 3,2249}{1000} = 0,564$ Gramm.

Untersuchen wir nun; ob ein Liter Gasluftgemisch in dieser Zusammensetzung noch im Explosionsbereiche liegt.

Wollte man ein Liter eines Gemisches von Luft und Pentan bei 10 Grad zur Explosion bringen, so müsste dasselbe, wie wir vorher gesehen haben; mindestens 2,5 Volumprocente, d. h. 25 ccm oder $\frac{25 \times 3,2249}{1000} = 0,0806$ Gramm oder 80 Milligramm Pentan enthalten.

Enthält das Gemisch mehr wie 4,8%, oder 40 cmm $\frac{= 48 \times 3,2249}{1000} = 0,155$ gr oder 155 Milligramm Pentan, so explodiert es schon nicht mehr. 1 Liter bei 10 Grad mit Pentandampf gesättigter Luft enthält aber 0,564 gr, also 7,3 bzw. 3,7 mal mehr Dampf, wie die zur Explosion erforderliche Menge.

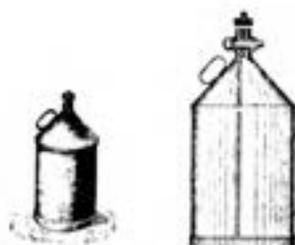
Die schon seit vielen Jahrzehnten bekannten kleinen Benzinpumpen explodieren, selbst wenn sie leer geworden sind, nicht, im Gegensatz zu den gewöhnlichen Spirituslampen, bei denen erfahrungsgemäss häufig kleine Explosionen vorkommen.

Wie wir gesehen haben, stellen Transport, Lagerung, Abfüllung und Verwendung von Benzin verschiedene Anforderungen; wir können daher das Resultat unserer Untersuchungen kurz dahin zusammenfassen:

1. Man benutze zum Transport vor allem keine zerbrechlichen Gefässe. Alle Gefässe verschliesse man so sicher, dass nichts verdunsten kann.
2. Man lagere Benzin stets in Gefässen, welche bei ausbrechendem Brande den sich bildenden Dämpfen freien Abzug gestatten.
3. Man schütze das Lager vor Sonnenstrahlen und sonstiger Erwärmung.
4. Man verwende zum Umfüllen Vorrichtungen, welche wirksam verhindern, dass sich Dämpfe bilden und ins Freie gelangen können.

5. Man Sorge für Vorrichtungen, die bewirken, dass die zu füllenden Gefässe nicht überfüllt werden können.
6. Man fülle offene Flaschen aus einem grossen Gefässe mit Hülfe der Pumpe oder des Hebers ab und stelle dieselben stets auf eine Schale mit hohem Rande, damit die bei etwaigem Überfüllen sich bildenden Dämpfe nicht sofort zu Boden sinken. Man giesse die übergeflossene Flüssigkeit aus der Schale sofort in dass Gefäss zurück.
7. Man Sorge nach Möglichkeit dafür, dass die Luft, welche aus einem mit Benzin zu füllenden Gefässe austritt, wieder in das Lagergefäss eintreten kann und nicht ins Freie gelangt.
8. Man hantiere in der Nähe von Benzin niemals mit offenem Licht, geschlossene Lampen halte man stets hoch über das Benzin, da dessen Dämpfe stets nach unten fallen.
9. Man verwende niemals Lagergefässe, welche einen Hahn zum Abzapfen haben, der ständig mit Benzin in Berührung ist.

Es sei mir nun gestattet, Ihnen eine einfache Kanne von 10 kg Inhalt vorzuführen, weche gleich gut zum Transportieren, Lagern und Abfällen von Benzin benutzt werden kann, ohne irgend welche Gefahr. Dieselbe ist von gleicher Bauart wie die bei der Brandprobe benutzten.



Die Kanne ist aus weichgelötetem, verbleitem Blech hergestellt und mit einem Hahn versehen, der zwei Bohrungen hat. Durch die eine geht ein Rohr bis auf den Boden. Der Hahn ist durch eine Deckelverchraubung gesichert. Die Kanne wird durch einen Masstrichter gefüllt, der in der Kanne enthaltenen Luft freien Abzug gestattet. Das Entleeren erfolgt durch Aufschrauben der Kanne auf das zu füllende Gefäss. Es kann aus

der Kanne nicht mehr Benzin ausfliessen, als bis das Gefäss bis zum Rande vollgefüllt ist, denn die Luft aus dem letzteren wird gegen das in der Kanne befindliche Benzin ausgetauscht und dadurch weiteres Ausfliessen verhindert, sobald das Benzin die Luftöffnung erreicht und dadurch verschlossen hat.

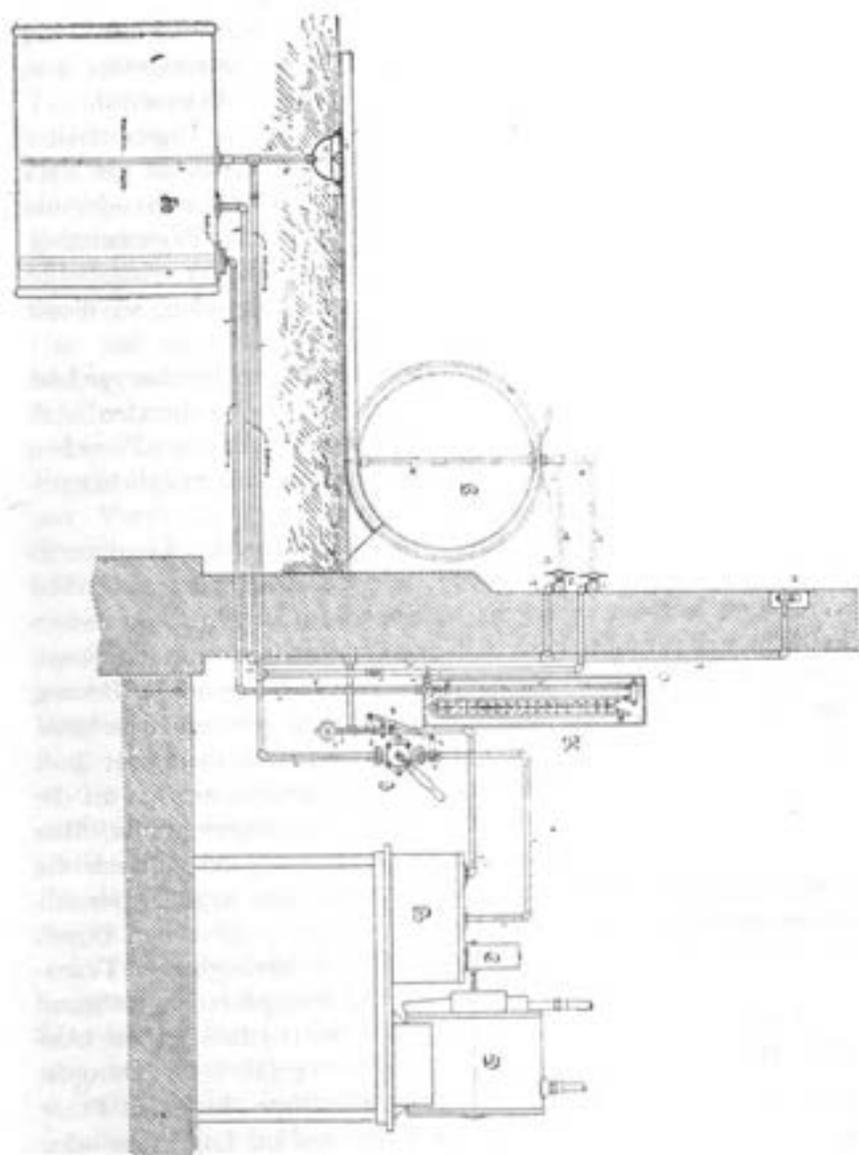
Ein feuersicheres Benzinlager D. R. P. 149990 und 161762 ist in nachstehender Zeichnung dargestellt.

Dasselbe besteht aus einem ganz aus geschweisstem Eisenblech hergestellten, vollkommen verschlossenen, zylindrischen Gefäss von 2000 Liter Inhalt, welches vor dem Einbau einem Probedruck von $2\frac{1}{2}$ Atmosphären unterworfen wird und gegen Durchrosten durch eine Zementumhüllung oder dergl. geschützt ist. Dieses Gefäss wird z. B. vor dem Gebäude so tief in die Erde vergraben, dass noch 1 m Erde über der Oberkante liegt.

Von dem Fasse führen drei asphaltierte Rohrleitungen in den Abfüllungsraum. Eine derselben dient zum Ein- und Ausfällen des Benzins, die zweite zum Luftausgleich und die dritte zum Anzeigen des Fassinhaltes. Letztere mündet in einen Manometer, der durch den Luftdruck den jeweiligen Flüssigkeitsvorrat anzeigt. Je mehr Flüssigkeit vorhanden ist, um so höher steigt das Wasser am Schauglase. Da die geringste Undichtigkeit ein Fallen des Monometers herbeiführt, so muss man, behufs genauer Kontrolle, den nach dem Manometer führenden Hahn schliessen und mit dem Munde durch den zweiten Hahn Luft einblasen, diesen dann schliessen und den ersten Hahn wieder öffnen. Das Monometer zeigt dann stets richtig.

Die Benzinleitung führt vom Boden des Lagergefässes zur Flügelpumpe und von dieser zu dem Behälter, der den Tagesbedarf etwa eines Gaserzeugers enthält. Ein zweiter Abzweig dieser Leitung, der durch einen Hahn verschlossen ist, führt nach der Aussenwand des Gebäudes und endet dort in einer Verschraubung. Ein dritter Abzweig der Benzinleitung führt senkrecht über dem Fass in die Höhe und endet in einem gusseisernen Trichter, der, in den Erdboden versenkt, mit Verschraubung, Drahtsieb und gusseisernem Deckel dicht verschlossen ist.

Die von dem unterirdischen Fasse ausgehende zweite Leitung dient zum Luftausgleich; sie führt von der Oberfläche des ersteren zu dem Behälter und zu einer Verschraubung für die an der



Aussenwand des Hauses über der Verschraubung für die Benzinleitung angebracht und durch ein Ventil abgeschlossen ist, welches sich öffnet, sobald der Anschluss angeschraubt wird, und wieder schliesst, sobald derselbe abgeschraubt wird. Ein zweiter Abzweig der Luftleitung führt zu einem in etwa 3 m Höhe über dem Erdboden angebrachten Sicherheitsventil.

Die Luftleitung dient dazu, die Luft aus dem Tagesbehälter zum unterirdischen Fasse zu führen, damit diese, da sie stets brennbare Dämpfe enthält, nicht in den Abfüllraum oder ins Freie gelangen kann. Diese Leitung ist so in den Tagesbehälter geführt, dass eine Überfüllung desselben verhindert wird. Sollte aus Unachtsamkeit zu viel Benzin gepumpt werden, so fliesst dieses in das unterirdische Fass zurück.

Luft- und Benzinleitung sind durch Hähne abschliessbar, welche durch ein Gewichtshebersystem mit einander verbunden sind. Diese Sicherheitsvorrichtung ist angebracht, um jedes Versehen bei der Füllung der Apparate, welches zu Unzuträglichkeiten führen könnte, auszuschliessen.

Das Abfüllen eines Transportfasses in das unterirdische Lager geschieht dadurch, dass man eine mit Handgriffen versehene Verschraubung in das Spundloch des Transportfasses luftdicht einschraubt. In dieselbe ist ein Standrohr mittelst Stopfbüchse eingedichtet, welches zwei Abzweige hat, einen für Benzin, der bis auf den Boden des Transportfasses geht, einen zweiten, der nur oben in das Fass hineinführt und dazu dient, der Luft Abzug zu verschaffen. Diese beiden Abzweige werden an die entsprechenden Anschlüsse der Rohrleitung angeschraubt. Man hat dann nur einige Pumpenhube zu machen und dadurch die Heberwirkung einzuleiten, nachdem man den in der Benzinleitung unterhalb der Pumpe liegenden Hahn geöffnet hat. Durch die Heberwirkung wird der Inhalt des höherliegenden Transportfasses in das tieferliegende Lagergefäss gebracht, während die Luft aus dem letzteren in das Transportfass strömt. Auf diese Weise wird vermieden, dass die feuergefährlichen Dämpfe, bezw. die mit brennbaren Dämpfen gesättigte Luft, ins Freie gelangen kann. Um auch für die Fälle, wo im Lagerfass oder in der Rohrleitung eine höhere Spannung eintreten könnte, gesichert zu sein, ist die Luftleitung mit dem oben erwähnten, sich nach aussen öffnenden Sicherheitsventil versehen, welches die etwa erzeugten Dämpfe bei Eintreten höherer Spannung

ins Freie entlässt und dadurch unschädlich macht. Der über dem unterirdischen Lager angebrachte Trichter ist dazu bestimmt, etwa durch die Saugwirkung nichtabfüllbare Reste im Transportfasse direkt in das Lagerfass eingiessen zu können, indem man das erstere so weit dreht, dass die Spundöffnung über den Trichter kommt.

Die unterirdische Benzinlagerung in vorbeschriebener Einrichtung bietet vollkommene Gewähr für Feuer- und Explosionsicherheit, ist dabei bequem zu bedienen und schützt vor Verlusten durch Verdunsten des Benzins.

Jedenfalls ergibt sich aus allen diesen Betrachtungen klar, dass die Verwendung von Benzin, der Transport, die Lagerung, das Um- und Abfüllen desselben gewisse Vorsichtsmassregeln unbedingt erheischen, dass diese aber verhältnismässig leicht zu erfüllen sind.

Die Hauptsache ist, dass jeder Verbraucher sich mit den Eigenschaften dieses wichtigen Stoffes genau vertraut macht und nur Vorrichtungen verwendet, welche auf genauer Kenntnis derselben beruhen, dann werden Benzinbrände oder gar Explosionen zu den Seltenheiten gehören.

Bisher ist diese Frage, soweit mir bekannt ist, noch niemals erschöpfend behandelt worden; es existieren deshalb noch eine ganze Reihe, gewiss in bester Absicht verfasster, aber unzulänglicher Vorschriften über Transport, Lagerung und Behandlung von Benzin. Leider widersprechen sich dieselben vielfach in den einzelnen Teilen Deutschlands, sodass es für einen Spezialisten schwer, wenn nicht unmöglich ist, Einrichtungen zu treffen, die auf wissenschaftlichen Grundlagen aufgebaut, der Praxis genügen, ohne mit bestehenden Bestimmungen zu kollidieren.

In Hamburg sind z. B. Vorschriften aus dem Jahre 1866 über Lagerung von Benzin jetzt noch gültig, im Regierungsbezirk Magdeburg müssen die Lagergefässe mit Hähnen versehen sein und dergl. mehr.

Sollten meine Ausführungen die Anregung geben zu weiteren Studien in dieser Hinsicht, vor allem aber zur Schaffung einheitlicher Sicherheitsvorschriften für ganz Deutschland, so würde der von mir beabsichtigte Zweck erreicht sein. Ebenso möchte ich gern, dass diese kleine Arbeit dazu beitrüge, dem Laien über Benzin und seine richtige Behandlung die erforderliche

Aufklärung zu verschaffen. Dann werden einerseits die Angst, die vielfach vor diesem wichtigen Stoffe herrscht, anderseits aber auch die Sorglosigkeit bei der Behandlung desselben allmählich schwinden, und jeder wird in kritischen Fällen mit Kaltblütigkeit Massnahmen zu treffen suchen, um Unglücksfällen und Schäden auf einfache Weise zu begegnen.

ÜBER REGENERATION DER ABFALLPRODUCTE

VON

RUDOLF A. WISCHIN

Bei der chemischen Reinigung von Mineralölen (Benzin, Kerosin, Solaröl, Schmierölen und Masut) verwendet man Schwefelsäure und Alkalien.

Die erstere bildet nach ihrer Verwendung eine dunkelbraune bis schwarze Masse, die dickflüssig bis asphaltartig ist und in der Regel als zu weiterer Verwendung unbrauchbar betrachtet wird.

Sie stellt eine Auflösung von öligen und asphaltartigen Stoffen in Schwefelsäure vor, und je nachdem diese asphaltartigen Stoffe in geringer oder bedeutender Menge vorhanden sind, verwertet man die Abfallsäure an manchen Orten, indem man sie entweder mit Wasser stark verdünnt, wobei sich die asphaltartigen Stoffe zum grossen Teil abscheiden, und sodann die verdünnte Säure wieder konzentriert; oder falls die Abfallsäure von vorneherein asphaltartig ist, so verarbeitet man sie auf künstlichen Asphalt, wobei die in ihr enthaltene Schwefelsäure verloren geht.

Es gibt jedoch bis jetzt kein Verfahren, welches gestatten würde, aus der Abfallsäure gleichzeitig den in ihr enthaltenen Schwefel sowie, die öligen und asphaltigen Stoffe zu gewinnen, sowie es auch kein Verfahren gibt, den Schwefel in ökonomischer Weise aus den dicken, zähen Abfallsäuren zu extrahieren.

Die Alkalien stellen nach ihrer Verwendung mehr oder weniger verdünnte trübe Emulsionen oder Lösungen vor, welche sich zusammensetzen aus einer verdünnten wässrigen Lösung von Alkali, in welcher Alkalisalze der sauren Bestandteile des Mineralöls — (Seifen der Naphthensäuren)—und Mineralöl selber,

teils gelöst, teils suspendiert vorkommen; ausserdem enthalten die Abfallaugen von der Schmierölsreinigung stets beträchtliche Mengen von schwefelsaurem Natron.

An manchen Orten werden solche Abfallaugen, die keine nennenswerten Mengen schwefelsauren Natrons enthalten, in der Weise nutzbar gemacht, dass man sie verdampft und den Verdampfungsrückstand glüht, wobei kohlen saure Alkalien resultieren, die nach dem Auflösen in Wasser mit Kalk kaustifiziert und wieder zur Ölsreinigung verwendet werden.

Es gibt aber bis jetzt kein Verfahren, welches es gestatten würde, auch die schwefelsaure Alkali in grossen Mengen enthaltenden Laugen nutzbar zu machen; auch gibt es kein Verfahren, nach dem die Abfallaugen regeneriert werden könnten, ohne sie vorher einzudampfen und zu glühen, nachdem es also möglich wäre, sowohl das Alkali als auch das suspendierte Öl und die mit dem Alkali chemisch zu Seifen verbundenen Mineralölsäuren (Naphthensäuren) nebeneinander zu gewinnen.

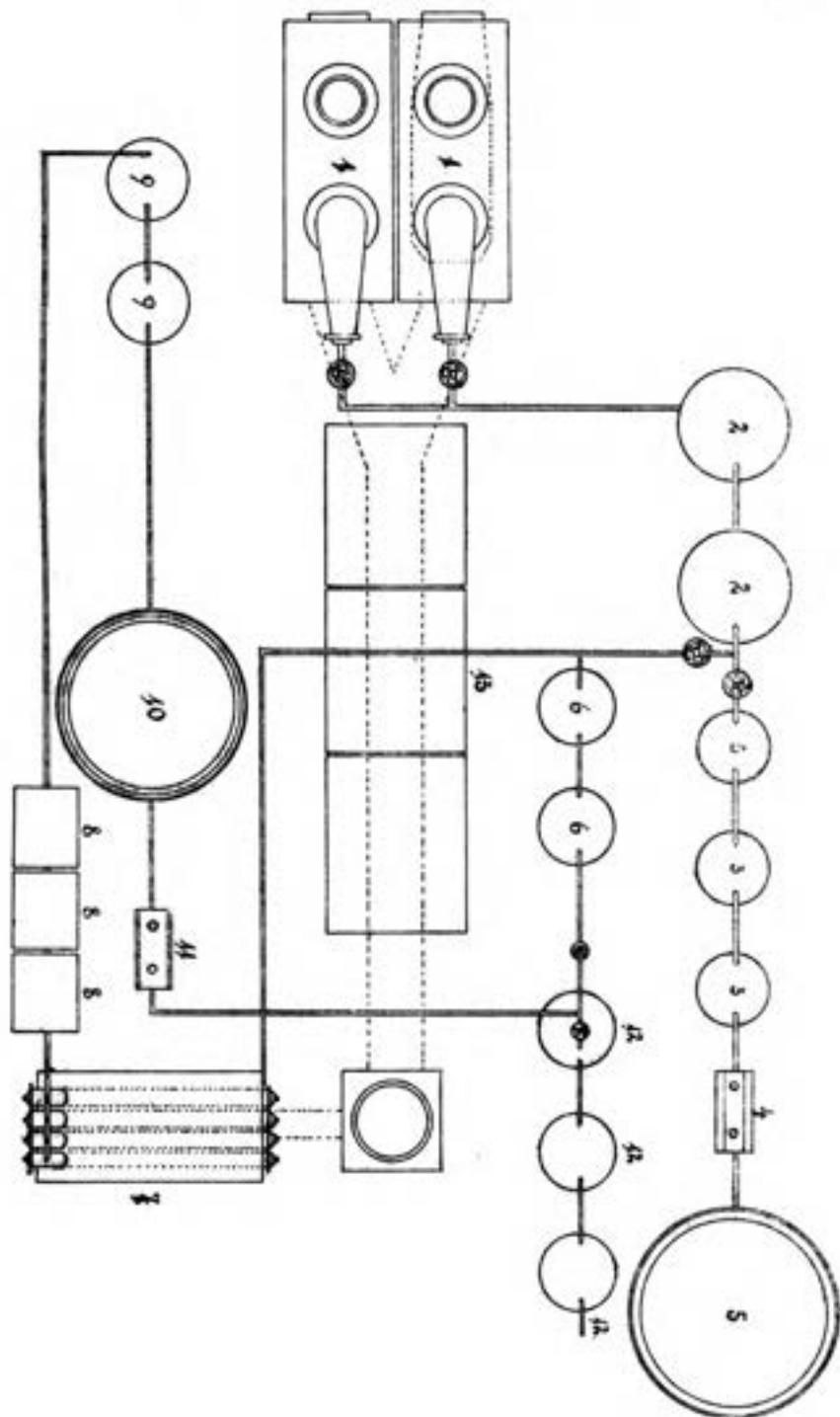
Das nachstehend beschriebene Verfahren gestattet es, nicht nur sämtliche wertvollen Bestandteile der Abfallprodukte nebeneinander und gleichzeitig zu gewinnen, sondern ermöglicht es auch, dies zu tun, ohne die Abfallaugen vorher einzudampfen und den Rückstand zu verbrennen.

BESCHREIBUNG DES VERFAHRENS :

Der saure Teer von der Schwefelsäurereinigung der Mineralöle, besonders die asphaltartige Abfallsäure der Schmierölsreinigung wird aus einem Retortenofen 1 destilliert, und zwar sind zwei solcher Ofen vorhanden, die abwechselnd arbeiten. Beim allmäligen Erhitzen bis auf etwa 400° entweichen aus dem Ofen der Reihe nach: Wasserdampf, ölige Produkte, schweflige Säure und brennbare Gase.

Das Gas — und Dampfgemisch passiert zwei hintereinander geschaltete Condensationstürme, die mit Koks, Ziegelsteinen oder sonst einem indifferenten Material gefüllt sind, um die Condensation zu begünstigen. (2) In diesen beiden Türmen wird aller Wasserdampf und die öligen Produkte zurückgehalten und kontinuierlich unten abgelassen.

Diese öligen Produkte finden als Heizmaterial Verwendung, während die entweichende schweflige Säure, welche zum Schlusse des Processes mit brennbaren Gasen vermischt ist, in unten zu



beschreibender Weise, durch Wechselwirkung mit den Abfall-Laugen auf Kohlensäure Alkalien und Schwefel verarbeitet wird.

Nach Beendigung der Destillation hinterbleibt im Retortenofen, etwa 20 % vom Gewichte des Säuregoudrons, ein poröser Koks, welcher teils im weiteren Prozesse gebraucht wird, teils zu irgend welchen industriellen Zwecken verwendet werden kann.

Die Wechselwirkung zwischen der schwefligen Säure und den Abfallaugen wird in zweifacher Weise bewerkstelligt, je nachdem die Laugen schwefelsaures Alkali enthalten oder nicht:

A. BEI LAUGEN, DIE SCHWEFELSAURES ALKALI ENTHALTEN:

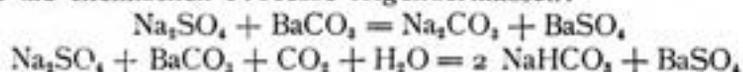
Man saugt die schweflige Säure, die zum Schlusse der Destillation entweicht, also brennbare Gase enthält, mittelst der Saugpumpe 4 durch drei hintereinander geschaltete zylindrische Zersetzungsgefäße aus Gusseisen oder ausgebleitem Schmiedeeisen (3), welche mit den Abfallaugen gefüllt sind; hierbei findet eine Zersetzung der Naphthenseifen in dem Sinne statt, dass sich das Alkali mit der schwefligen Säure zu schwefligsaurem Alkali verbindet und in Lösung bleibt, wogegen sich die organischen Säuren und alles suspendierte Mineralöl an der Oberfläche als dunkles Öl abscheidet.

Die Laugen von schwefligsaurem und schwefelsaurem Alkali werden vom Öl getrennt und letzteres zu Heizzwecken verwendet.

Beim letzten dieser Zersetzungsgefäße tritt bloss brennbares Gas aus, welches in den Gasometer (5) gepumpt wird.

Die erhaltene Lauge von schwefligsaurem und schwefelsaurem Alkali kommt nach dem Klären in die beiden zylindrischen, geschlossenen Gefäße (6), in denen sie mit gefällttem kohlen-saurem Barium oder Strontium versetzt wird.

Die Umwandlung des schwefligsauren und schwefelsauren Alkali in kohlen-saures Alkali kann in zweierlei Weise geschehen: Entweder man kocht mit dem gefällten kohlen-sauren Barium oder Strontium durch Einblasen eines direkten Dampfstroms, oder man bewirkt die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur durch Durchleiten von Kohlensäure, die in einem später zu beschreibenden Prozesse gewonnen wird. In beiden Fällen verlaufen die chemischen Prozesse folgendermassen:



Man erhält somit direkt eine Lauge von kohlen-saurem Alkali, welche nach der Kaustifizierung mit Kalk direkt wieder zur Raffination von Mineralölen dienen kann.

Der schwefelsaure Baryt, welcher bei diesem Prozesse gewonnen wird; kann in bekannter Weise zu kohlen-saurem Baryt regeneriert werden, wenn man ihn durch Glühen mit Koks (gewonnen im Apparate 1) vorerst zu Schwefelbarium — BaS — reduziert und sodann durch die Lösung desselben Kohlensäure (gewonnen im Apparate 7) leitet. — Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:



Der kohlen-saure Baryt kommt immer wieder in die Apparate 6 zurück, während man den Schwefelwasserstoff nach bekanntem Verfahren auf Schwefel verarbeitet.

Dadurch hat man in der Tat sämtliche Produkte der Abfallstoffe in einem zusammenhängenden Prozesse nutzbar verwertet.

B. BEI LAUGEN, DIE KEINE NENNENSWERTEN MENGEN VON SCHWEFELSAUREM ALKALI ENTHALTEN

Die aus den Gefäßen 2 kommende schweflige Säure wird durch eine Anzahl Retorten aus Chamotte geleitet, welche mit groben Koksstücken (aus dem Apparate 1) gefüllt sind und im Ofen 7 zur Rotglut erhitzt werden. Hier findet folgende Reaktion statt:



Die Retorten, welche in geneigter Stellung in den Ofen eingebaut sind, besitzen an ihrem tiefsten Punkte einen Verschluss zum Herausnehmen des Koks und am höchsten einen ebensolchen zum Einführen von Koks. Die gebildeten Schwefeldämpfe, gemischt mit Kohlensäure, treten aus einem Abzugsrohre aus und passieren drei gemauerte Kammern (8), in denen sich der Schwefeldampf verdichtet, während die Kohlensäure die beiden Waschgefäße (9) passiert, die mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron gefüllt sind. Hier wird alle schweflige Säure zurückgehalten, und reine Kohlensäure tritt in den Gasometer (10).

Die Kohlensäure wird mittelst der Druckpumpe (11) unter 40 bis 45 Pfund Druck durch drei hintereinander geschaltete zylindrische Gefäße aus Schmiedeeisen (12) gepresst, in denen sich die Abfallaugen befinden. Unter diesem Drucke zersetzt die

Kohlensäure die Seifen der Naphthensäuren unter Bildung von kohlenstoffsaurem Alkali und Ausscheidung der öligen Säuren nebst dem suspendierten Mineralöl.

Nachdem die Zersetzung beendet ist, unterbricht man den Kohlensäurestrom, lässt unter Druck das Öl völlig trennen und zieht sodann die Lauge von kohlenstoffsaurem Alkali ab, während die abgeschiedenen Öle zu Heizzwecken oder zu sonstigen industriellen Zwecken Verwendung finden.

Die Lauge von kohlenstoffsaurem Alkali kann entweder direkt mit Kalk kaustifiziert werden, oder man konzentriert sie vorher in den Eindampfpfannen (13). Will man völlig reines, krystallinisches Alkalicarbonat gewinnen, so dampft man bis auf etwa 35° Bé. ein und lässt krystallisieren. Die Krystalle werden nach dem Trocknen in flachen eisernen Schalen erhitzt, bis sie schmelzen und sodann weiter erhitzt, wobei sich das kohlenstoffsaure Alkali in völlig reinem Zustande abscheidet.

Sind die Mutterlauge sehr unrein geworden, so bringt man sie in die Gefässe 12 zurück.

SPEZIFISCHE EIGENSCHAFTEN DER RUMÄNISCHEN ROHÖLE UND DIE DADURCH BEDINGTEN METHODEN IHRER VERARBEITUNG

VON
R. WISCHIN.

Die rumänische Petroleumindustrie, die keine Geldopfer scheut, um sich als bedeutender Konkurrent der Standard Oil Company am europäischen Markte zu betätigen, leidet an einem Grundübel, welches ihr diesen Konkurrenzkampf ausserordentlich erschwert; — das ist die schlechte Qualität des rumänischen Petrols.

Es soll hier keine Polemik darüber geführt werden, in wie weit und durch welche Mittel die Konkurrenz mitunter bemüht ist, das rumänische Öl in Misskredit zu bringen, — Tatsache ist, dass das Produkt im Vergleiche mit seinen Konkurrenten am europäischen Markte minderwertig ist, und die Klagen, welche vom Konsumenten über seine schlechte Brennfähigkeit geführt werden, sind leider durchaus berechtigte.

Die Ursache der Minderwertigkeit liegt in der chemischen Zusammensetzung des Rohmaterials, beziehungsweise in der Art seiner Verarbeitung, die dieser Zusammensetzung nicht angepasst ist, sondern vielmehr nach gebräuchlichen Vorbildern zusammenkonstruiert wurde, ohne dass man sich darüber Rechenschaft gegeben hätte, ob diese Methoden auch auf das zu verarbeitende Material anwendbar sind.

So kam es, dass sich in der rumänischen Petroleumindustrie von allem Anfange an eine gewisse Type der Fabrikation festsetzte, die unglücklicherweise für die hiesigen Verhältnisse total unbrauchbar ist. — Sowohl die Destillation, als auch die Raffination des Petroleums wird heute in den rumänischen Fabriken in einer Weise durchgeführt, welche mit Rücksicht auf die spezifischen Eigenschaften des Rohmaterials von vorn herein eine gute Qualität der Leuchtöle ausschliesst.

Diese Grundfehler in den Verarbeitungsmethoden zeigen sich bei dem fertigen Produkte in folgenden Eigenschaften:

1. — Das Petroleum besitzt eine schlechte Farbe und hat Tendenz, beim Lagern nachzudunkeln.

2. — Auf den gebräuchlichen Lampen brennt es mit rötlichgelber Flamme, die starke Neigung zum Russen besitzt.

3. — Nach kurzer Brenndauer werden die Lampendochte verkohlt, wodurch die Flamme stark zurückgeht und die Tendenz zum Russen erhöht wird; — die Lampe qualmt.

Ich werde in Nachfolgendem in gedrängter Form die Ergebnisse meiner Studien über das rumänische Petroleum zusammenfassen, denen ich ein ganzes Jahr meine Tätigkeit widmete, und welche mich zu dem Schlusse führten, dass bei einer richtigen die Eigenart des Rohmaterials angepassten Arbeitsweise das rumänische Petroleum nicht nur in einer tadellosen Qualität erhalten werden kann, sondern dass es sogar möglich ist, durch ein eigenes, von mir ausgearbeitetes Raffinationsverfahren daraus Petrolsorten zu fabrizieren, wie sie heute auf dem Markte überhaupt nicht in so vorzüglicher Qualität zu finden sind.

Das Rohöl von Rumänien, gleichviel ob es aus der Walachei oder Moldau stammt, unterscheidet sich in unliebsamer Weise von den Erdölen anderer Provenienzen durch einen abnormal hohen Gehalt an Kohlenwasserstoffen mit „doppelten Bindungen“. — Diese Kohlenwasserstoffe sind teils ungesättigte aliphatische und hydroaromatische, teils aromatische Kohlenwasserstoffe, und gerade die Vertreter der letztgenannten Kategorie sind in überwiegender Mehrzahl. — Sie möchte ich als die eigentlichen Schädlinge des rumänischen Petroleums bezeichnen; denn durch sie werden in erster Linie dem Lampenöl alle jene unliebsamen Eigenschaften verliehen, die ich weiter oben erwähnte.

Ein Durchschnitt aus zahlreichen Untersuchungen gibt ein Bild über den Gehalt an solchen schädlichen Kohlenwasserstoffen in Petrolsorten verschiedener Provenienzen:

Petrolsorte	Prozent-Gehalt an Kohlenwasserstoffen mit doppelten Bindungen.		
	% Total	% ungesättigt. K. W.	% aromat. K. W.
Pennsylvania . . .	10,4	5,7	4,7
Russisches Nobel . .	11,0	8,0	3,0
Russisches Meteor . .	11,6	8,7	2,9
Cămpina-Petrol . . .	19,0	5,0	14,0
Bustenari-Petrol . . .	22,5	4,0	18,5
Galizische Il.	24,7	13,3	11,4

Trotzdem das untersuchte galizische Petrol von sehr schlechter Qualität war und ein sogenanntes Kracking-Öl vorstellt, brannte es noch immer besser auf der Lampe als die rumänischen Öle. — Sein Totalgehalt an Kohlenwasserstoffen mit doppelten Bindungen ist der grösste von allen untersuchten Ölen, und doch enthält es weniger aromatische Sorten. — Daraus muss der Schluss gezogen werden, dass es vor allem die aromatischen Kohlenwasserstoffe sind, welche die Brennfähigkeit ungünstig beeinflussen.

Diese Annahme konnte ich durch einen einfachen Versuch bestätigen:

Russisches „Meteor“ von tadellosen Eigenschaften wurde mittelst der englischen „Smokprobe“ auf seine Tendenz zum Russen geprüft, welche ein äusserst günstiges Ergebnis zeigte. Nach Zusatz von 3% Xylol — (einem aromatischen Kohlenwasserstoff) — war die Probe schon eine recht schlechte, und bei 6% russte die Lampe stark.

Bedenkt man nun, dass die rumänischen Petrole 18-20% solcher schädlichen Bestandteile enthalten, so wird man es begreiflich finden, dass diese Öle nicht ohne Russbildung brennen.

Nach dem bisher Gesagten wird es einleuchten, dass ein Eliminieren dieser aromatischen Kohlenwasserstoffe aus dem Petroleum das Ideal ihrer Verbesserung vorstellen müsste, und in der Tat ist mir eine solche in einer fabrikatorisch leicht und ökonomisch durchführbaren Weise gelungen. Ich werde auf mein Verfahren später zu sprechen kommen und möchte vorerst erwähnen, dass man auch ohne dieses Verfahren aus rumänischen Ölen sehr gutes Petroleum fabrizieren kann, — vorausgesetzt, dass man sich mit einer Qualität zufrieden gibt, die zwar dem amerikanischen und russischen Petroleum nicht gleichwertig, aber doch wenigstens verkäuflich ist, was von den heutigen Marken nicht immer gesagt werden kann.

Es lässt sich eine ganz bedeutende Verbesserung des Petroleum schon dadurch erzielen, wenn man die Destillation so leitet, dass eine Vermehrung dieser schädlichen Kohlenwasserstoffe während derselben vermieden, und die primär im Petroleum vorhandenen Anteile an dem Übergehen in die Destillate verhindert werden.

Ich sage also, dass sich schon sehr viel dadurch erreichen

lässt, wenn man eine Vermehrung dieser schädlichen Anteile verhindert, wogegen sie bei der jetzt üblichen Arbeitsweise geradezu provoziert wird. Auch hat man es in der Hand, durch richtige Anordnung von eigens konstruierten Friktions-Dephlegmatoren den allergrössten Teil der schlimmsten Schädlinge aus den Destillaten auszuschneiden, während sie jetzt massenhaft in dieselben übergehen.

In welchen Mengen diese schweren Bestandteile, die ganz hochmolekulare aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, in den heutigen Destillaten anzutreffen sind, zeigt eine Zusammenstellung, deren Ziffern die Durchschnittswerte vieler Hundert Untersuchungen vorstellen. — Man ersieht daraus, dass die rumänischen Petrole über 300 Grade siedende Bestandteile mit einem spezifischen Gewichte von 0,907 und darüber enthalten, während es bei den meisten Petrolen anderer Provenienzen niemals 0,780 überschreitet.

Wie enorm schädlich diese schweren Bestandteile auf die Brennfähigkeit der Öle wirken, brauchte eigentlich gar nicht erst durch ein Experiment belegt zu werden, doch sollen hier immerhin die Ergebnisse eines interessanten Versuches mitgeteilt werden. — Dieser Versuch ist deshalb von Wert, weil die Bedingungen, unter denen er angestellt wurde, jenen angepasst wurden, wie sie in einem kleinen einfachen Haushalte, dem Hauptkonsumenten von Petroleum vorhanden sind.

Es wurden zwei Sorten von Buştenari-Petroleum auf ihre Brennfähigkeit geprüft, und zwar Originalpetrol und solches, welches aus demselben Materiale durch richtig geleitete Destillation erhalten wurde.

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, dass je 10 Lampen (Kosmos 10") mit einer Petrolsorte gefüllt, und sodann bei neunstündiger Brenndauer alle 3 Stunden photometriert wurden. — Den nächsten Tag wurden alle Lampen in gleicher Weise mit frischem Petrol aufgefüllt, ohne aber den Rest vom vorhergehenden Tage zu entfernen, oder den Docht zu putzen. — Dies wurde 20 Tage lang fortgesetzt, also in einer 180-stündigen Brenndauer.

Am ersten Tage brannten alle 20 Lampen so ziemlich gleich; — nach 3 Tagen war bereits ein Unterschied zu bemerken, indem die 10 Lampen mit Originalöl durchwegs um 15–20% zurückgegangen waren, was bei den Lampen mit gut destilliertem Petrol

PROBE-DESTILLATIONEN MIT VERSCHIEDENEN PETROLEUMSORTEN

(Mit Glinisky-Duphlegmator, 3 Netzec)

Fraktion:	Buştenari — 0,815	Buştenari — 0,809	Buştenari — 0,820	Water-White — 0,794 S. R.	Câmpina — 0,817					
Grade C.	Gew. %	Spec. Gew.	Gew. %	Spec. Gew.	Gew. %	Spec. Gew.				
Bis 150	21,0	0,7736	14,5	0,7755	0,1	0,7830	30,7	0,7754	1,7	0,7732
150—200	35,9	0,7984	49,2	0,7945	50,3	0,8025	52,1	0,7902	43,9	0,7927
200—250	26,7	0,8309	23,9	0,8347	29,3	0,8418	12,9	0,8300	34,4	0,8261
250—270	5,0	0,8035	4,0	0,8017	4,9	0,8716	1,7	0,8599	7,9	0,8569
270—300	6,1	0,8748	5,0	0,8741	6,0	0,8849	1,8	0,8716	6,9	0,8701
Rückstd.	4,2	0,8995	2,5	0,8987	3,1	0,9073	0,8	0,8990	4,8	0,8924
Verlust	0,5	—	0,3	—	0,3	—	—	—	0,4	—

Fraktion:	Amerikan — 0,800	Russ, Nobel — 0,822	Russ, Meteor — 0,810	Galizisch — 0,813	Galizisch — 0,810					
Grade C.	Gew. %	Spec. Gew.	Gew. %	Spec. Gew.	Gew. %	Spec. Gew.				
Bis 150	10,8	0,7447	5,0	0,7794	5,0	0,7781	14,4	0,7669	11,8	0,7644
150—200	20,8	0,7958	31,0	0,7995	57,6	0,8004	25,3	0,7894	26,8	0,7844
200—250	17,4	0,7991	35,5	0,8299	28,9	0,8281	23,8	0,8184	22,5	0,8130
250—270	5,0	0,8123	10,0	0,8449	3,3	0,8449	9,9	0,8372	11,1	0,8316
270—300	14,7	0,8219	10,9	0,8538	3,2	0,8560	12,4	0,8455	13,7	0,8407
Rückstd.	30,4	0,8389	7,4	0,8703	1,2	0,8695	13,7	0,8622	13,6	0,8503
Verlust	0,3	—	0,2	—	0,8	—	0,5	—	0,5	—

nicht der Fall war; — nach 6 Tagen brannten 3 von den Lampen mit Originalpetrol überhaupt nicht mehr, während die restierenden 7 Lampen um 40–60% zurückgegangen waren. — Die anderen 10 Lampen hingegen brannten tadellos und mit einem Rückgang von nur 8–10%. — Am 10-ten Tage musste der Versuch mit den 7 Original-Lampen abgebrochen werden, weil sie wegen totaler Dochtverkohlung nicht mehr brannten, wogegen die anderen 10 Lampen tadellos weiter benützt wurden und am 20-ten Versuchstage alle ohne Ausnahme mit einem Rückgange von nur 15–20% brannten.

Aus diesem einfachen Versuche geht zur Genüge hervor, dass durch eine richtig geleitete Destillation, bei welcher dafür Sorge getragen wird, dass einerseits keine Vermehrung der schädlichen Anteile stattfindet, andererseits die vorhandenen schweren aromatischen Bestandteile nicht in die Destillate gelangen, eine ganz bedeutende Verbesserung des Petroleums erreicht werden kann.

Damit wäre nun freilich nichts genützt, solange man die Destillate in so barbarischer Weise bei der Raffination behandelt, wie es in den meisten Fabriken geschieht. — Bei einer derartigen „Raffination“ wird das Produkt statt verbessert, nur verschlechtert.

Ich glaube, im Laufe meiner bisherigen Ausführungen zur Genüge darauf hingewiesen zu haben, dass die Schuld an der schlechten Qualität des rumänischen Petroleums lediglich in den durchaus falschen Prinzipien seiner Verarbeitung zu suchen ist. — Wenn die Fabrikationsweise den spezifischen Eigenheiten des Rohmaterials angepasst sein wird, so ist es ganz ausser Zweifel, dass auch die Qualität der Leuchtöle eine durchaus befriedigende sein wird. — In welcher Weise die Anpassung der Verarbeitung zu geschehen hätte, lässt sich kurz dadurch charakterisieren, dass:

1. Die Destillation derart geführt werden muss, dass eine Bildung von ungesättigten und polymerisierten Kohlenwasserstoffen nach Möglichkeit vermieden wird,

2. Die im Rohöl, beziehungsweise in den Destillaten enthaltenen schweren aromatischen Anteile während der Destillation in geeigneter Weise daran verhindert werden, in die Destillate überzugehen und 3. — dass man die Destillate in einer richtigen Weise raffiniert und nicht, wie es jetzt oft geschieht, geradezu verdirbt.

Was die erste dieser drei Bedingungen anbelangt, so wird ihre Erfüllung einigermaßen dadurch erschwert, dass die Destillationsanlagen in den rumänischen Fabriken von allem Anfang an so unzweckmässig als nur möglich angelegt wurden. Man müsste sie somit, wollte man dem Übel gründlich Abhilfe schaffen, von Grund aus umbauen, was mit bedeutenden Kosten und grossem Zeitverluste verbunden wäre. Es wird sich aber auch in einfacherer und billigerer Weise helfen lassen, wenn man die jetzigen Destillationsanlagen in geeigneter Weise mit Armaturen versieht, die es ermöglichen, die schweren aromatischen Anteile aus den Destillaten zu entfernen, und ausserdem die diskontinuierliche Destillation mit teilweiser Nachfüllung einrichtet, damit man kein so niedriges Ölniveau in den Kesseln erhält; dass bei dieser Arbeitsweise die Fraktionierung leidet, hat keine schlimmen Folgen, wenn diese durch geeignete Dephlegmatoren ausserhalb des Kessels vorgenommen wird.

Es ist mir völlig unerklärlich, wie man beim Baue der grossen rumänischen Raffinerien auf die Idee verfallen konnte, diskontinuierlich arbeitende Batterien aufzustellen. Nicht nur, dass bei dieser Arbeitsweise um 40–50% Brennmaterial mehr konsumiert wird als bei der kontinuierlichen, sondern bei ihr werden ausserdem, besonders so empfindliche Öle, wie es das rumänische ist, während der Destillation in Folge der grossen Steighöhe für die Öldämpfe total verdorben.

Die diskontinuierliche Arbeit muss man notgedrungen in kleinen Betrieben anwenden, aber in grossen Betrieben ist sie unter allen Umständen total unangebracht. Wenn die Anhänger dieses Systems behaupten, dass dabei die Fraktionierung eine schärfere sei, so ist das für mich nur ein Beweis, dass die Betreffenden niemals mit einer gut angelegten kontinuierlichen Batterie gearbeitet haben. Solche kontinuierlichen Batterien, wie ich sie mitunter hier in den Fabriken vorgefunden habe, darf man sich allerdings nicht als Vorbild nehmen, denn diese arbeiten in der Tat noch schlechter als die diskontinuierlichen.

Ich behaupte, dass die Einführung der diskontinuierlichen Destillation der grösste Fehler war, der in der rumänischen Petroleumfabrikation begangen werden konnte.

Wollte man also eine radikale Umgestaltung der Destillationsanlagen vornehmen, so wäre wohl das Erste, dass man die diskontinuierlichen Batterien durch richtig angelegte kontinuierliche

ersetzt. Aus den weiter oben bereits angeführten Gründen wird man sich jedoch eher entschliessen, die diskontinuierliche Arbeitsweise bis auf weiteres beizubehalten, jedoch in der von mir angedeuteten Weise abzuändern. Man kann dann mit Sicherheit auf ein bedeutend besseres Petroleum und ein nicht unbedeutend höheres Rendement rechnen, wie es heute erzielt wird, und wenn sodann diese Destillate in richtiger Weise raffiniert werden, so ist es sicher, dass nicht nur die Farbe eine viel bessere sein wird, sondern dass das lästige Verkohlen der Lampendochte völlig eliminiert werden kann.

Um aber von vornherein nicht allzu optimistische Hoffnungen aufkommen zu lassen, möchte ich sofort erwähnen, dass dann noch immer nicht solche Qualitäten erzielt werden können wie in Amerika und Russland; es liegt dies eben in dem hohen Gehalte an aromatischen Kohlenwasserstoffen, die sich durch blosse Destillation, und sei sie noch so gut geführt, nicht eliminieren lassen, sondern vielmehr durch chemische Eingriffe entfernt werden müssen.

Bekanntlich stellt der englische Markt besonders strenge Anforderungen an das Lampenöl in Bezug auf den sogenannten „Smoktest“, und so günstig diese geforderte Eigenschaft bei amerikanischen und russischen Ölen hervortritt, so ungünstig steht die Sache bei allen rumänischen Petroleumsorten, selbst wenn sie noch so gut destilliert und raffiniert wurden.

Es muss zugegeben werden, dass ein rumänisches Petrol, welches in der von mir angedeuteten Weise verarbeitet wurde, ein ganz anderes Resultat bei der Smokprobe gibt als ein heutiges Fabrikat, aber mit der Smokprobe der amerikanischen und russischen Öle ist sie noch lange nicht zu vergleichen.

Die grosse Bedeutung, die gerade der englische Markt für die rumänische Petroleumindustrie hat, veranlasste mich, diese Qualitätsfrage einem gründlichen Studium zu unterwerfen, und es ist mir in der Tat gelungen, ein Raffinations-Verfahren auszuarbeiten, mittelst welchem man aus rumänischem Material Petrole von so vorzüglichen Eigenschaften fabrizieren kann, wie sie heute überhaupt noch nicht im Handel vorkommen.

Bevor ich auf dieses Verfahren und seine Rentabilität näher eingehe, will ich in einer Tabelle die wichtigsten Eigenschaften einiger Petrole anführen.

EIGENSCHAFTEN EINIGER RUMÄNISCHER PETROLE IM VERGLEICHE MIT JENEN VON RUSSISCHEM „METEOR“.

	Original-Buștenari.	Buștenari-petrol nach richtiger Destil. u. Raffin.	Buștenari nach meiner Methode.	Russisch. „Meteor“.
Specif. Gew.	0,8159	0,8124	0,8100	0,8101
Smoktest:	schwarz	grau	Anflug	Anflug
H. K. auf Kosmos 10 ⁰⁰	6,5	8,6	11,5	9,2
Farbe	Pr. W.	Sup. W.-W.W	W. W	Sup. W.-W.W.

Hier zeigt sich deutlich, welcher Unterschied in der Qualität bereits durch eine richtig geleitete Destillation und Raffination erzielt werden kann, wogegen bei der Anwendung meines Raffinationsverfahrens ein Petroleum resultiert, welches das „Meteor“ weit übertrifft. Der Geruch dieses Petroleums ist ausserdem ein kaum wahrnehmbarer, angenehmer, — und auf der Lampe brennt es mit ganz heller, fast weisser Flamme.

Ich will nun die Rentabilität des Verfahrens in grossen Zügen besprechen, wobei ich eine Raffinerie zu Grunde lege, die jährlich 20.000 Waggons = 2 Millionen Dctr. Rohöl von Buștenari verarbeitet.

Aus diesem Quantum Rohöl wird man in runden Ziffern ausgedrückt nach der heutigen Fabrikationsweise im besten Falle erhalten können:

Schwerbenzin — 0,750	350 Wagg.	Fr. 7.—	Fr. 245.000.—
Leichtes Petrol — 0,793	1380 „	„ 8.—	„ 1.104.000.—
Petroleum — 0,815	4230 „	„ 6.—	„ 2.538.000.—
Gasöl	1850 „	„ 4.—	„ 740.000.—

Total . . . 7810 Wagg. im Werte von Fr 4,627,000.—

Bei der Arbeitsweise nach meinem Verfahren würde man aus demselben Quantum Rohöl erhalten:

Schwerbenzin — 0,750	600 Wagg.	Fr. 7	Fr. 420.000.—
Leichtes Petrol — 0,800	3200 „	„ 8,50	„ 2.720.000.—
Petroleum — 0,810	2400 „	„ 8,25	„ 1.980.000.—
Gasöl — 0,882	650 „	„ 4.—	„ 260.000.—
Aromatische Kohlenwasserstoffe	800 „	„ 4.—	„ 320.000.—

Total . . . 7650 Wagg. im Wert von Fr. 5,700.000.—

Bei dieser Aufstellung sind die Preise natürlich ganz willkürlich angenommen worden, doch dürften sie relativ der Wirklichkeit entsprechen, wenn man als Basis Fr. 6,— für das heutige Petrol von Buzenari annimmt. Auch wurden die rohen aromatischen Kohlenwasserstoffe bloss mit dem Gasölpreise eingesetzt, wogegen sie in Wirklichkeit natürlich einen viel höheren Wert besitzen.

Auf der Basis dieser Preise würde der jährliche Brutto-Mehrertrag aus meinem Verfahren betragen:

$$\begin{array}{r} \text{Fr. } 5.700.000.- \\ \text{„ } 4.657.000.- \\ \hline \text{Fr. } 1.043.000.- \end{array} \qquad \text{Fr. } 1.043.000.-$$

Die Einführung des Verfahrens würde eine Kapitalinvestition von rund Fr. 600.000,— erfordern, und mit Berücksichtigung einer jährlichen Amortisations-Quote von 10^o/_o und einer Verzinsung von 5^o/_o würden sich die Mehrkosten des Verfahrens gegenüber der jetzigen Arbeitsweise auf Fr. 120.000 belaufen, oder auf Fr. 0,22 per 100 Kg. raffinierten Petroleums.

Wenn die oben angenommenen Preisdifferenzen zwischen dem jetzigen Buzenari petrol und den nach meinem Verfahren zu erzielenden Qualitäten richtig sind, so würde man durch das Verfahren einen jährlichen Reingewinn erzielen von:

$$\begin{array}{r} \text{Fr. } 1.043.000.- \\ \text{„ } 120.000.- \\ \hline \text{Fr. } 923.000.- \end{array} \qquad \text{Fr. } 923.000.-$$

Es soll nochmals darauf hingewiesen sein, dass alle Sorten Petroleum, die aus rumänischem Rohmaterial nach meinem Verfahren hergestellt werden, sich durch eine ganz vorzügliche Qualität auszeichnen, die besonders in den Eigenschaften Ausdruck findet, absolut nicht zu russen, mit heller kräftiger Flamme zu brennen, die selbst nach langer Brenndauer kaum zurückgeht, und einen kaum merklichen angenehmen Geruch zu besitzen.

DIE ZUKUNFT DES PETROLEUMS ALS ROHMATERIAL CHEMISCHER INDUSTRIEN

VON
R. WISCHIN

Trotzdem die Petroleumindustrie seit mehr als einem halben Jahrhundert in die Reihe der Grossindustrien gestellt werden kann, hat sie bis zum heutigen Tage vom Standpunkte des praktischen Chemikers aus kaum nennenswerte Erfolge aufzuweisen; denn wirklich chemische Prozesse, durch die eine Umwandlung des Rohproduktes in chemischem Sinne erfolgen würde, kennen wir bisher in unserer Industrie nicht; — wir beschränken uns darauf, unser Rohmaterial in mehr oder weniger Fraktionen zu zerlegen, die aber schliesslich chemisch ganz genau dasselbe sind wie das Rohprodukt selbst. Somit steht die Petroleumindustrie heute für den Chemiker auf demselben Standpunkte, auf dem die Steinkohlenindustrie stand, bevor der Teer als Ausgangsprodukt so vieler, heute völlig unentbehrlicher Industrien wurde.

Vielleicht ist es im ersten Momente schwer zu verstehen, wie ein halbes Jahrhundert verstreichen konnte, ohne dass sich die chemische Forschung mit diesem massenhaft in der Natur vorhandenen Rohprodukte beschäftigte. Diese Annahme wäre aber eine falsche, denn es ist ausser jedem Zweifel, dass sich zahlreiche Chemiker der Frage mit grossem Eifer widmeten, und ich nehme an, dass der Grund ihrer Misserfolge in erster Linie darin zu suchen ist, dass man zu jener Zeit fast nur das amerikanische Petroleum kannte, welches bekanntlich der Hauptsache nach aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen besteht, deren geringe Reaktionsfähigkeit von vorn herein jede Hoffnung auf Erfolg zu nichte machen musste.

Mit dem Bekanntwerden des Rohöls der Halbinsel Apsheron

wurde das Interesse der Chemiker wieder ein regeres, als man erkannte, dass dieses Rohprodukt im wesentlichen aus einer Reihe von Kohlenwasserstoffen bestehe, die damals wohl schon bekannt, aber noch sehr wenig studiert waren; es sind dies hydrierte Benzole, oder wie man sie jetzt infolge ihres Vorkommens in der Naphtha nennt, Naphthene.

Diese interessanten Körper wurden unterdessen von vielen Forschern, besonders von russischen Chemikern, studiert, und die Erkenntnis, dass sie ihrer chemischen Natur nach einen Übergang von den aliphatischen zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen bilden, lässt schon allein bei ihnen eine grössere Reaktionsfähigkeit voraussetzen, wie bei ersteren.

Ich habe mit Hilfe der Resultate, welche die chemische Forschung bisher auf diesem Gebiete erzielt hat, versucht, Reaktionen ausfindig zu machen, die für die Praxis verwendbar wären, und durch die man das Petroleum in technisch durchführbarer und ökonomischer Weise in chemische Verkaufsprodukte umwandeln könnte. Die Resultate, die ich bei meinen Arbeiten erzielte, will ich hier in aller Kürze erwähnen. Ich werde sie umsomehr nur ganz flüchtig andeuten, als ich mich mit der Absicht trage, gelegentlich in einer Abhandlung alles das zusammenzufassen, was ich bei meinen Arbeiten fand und was unter Umständen für jene von Nutzen sein kann, die sich für diese Frage interessieren, welche ich infolge Zeitmangels kaum mehr werde weiter verfolgen können.

Für eine fabrikmässige Verarbeitung kämen entweder die mehr oder weniger reinen Fraktionen der Kohlenwasserstoffe, oder die im Petroleum enthaltenen organischen Säuren in Betracht, welche letztere aus den Abfalläugen der Raffinerien mittelst Mineralsäuren ausgeschieden werden können. Die erste Phase der Verarbeitung wäre stets eine fraktionierte Destillation, die sich in beiden Fällen mit Hilfe wirksamer Dephlegmatoren in für die Technik hinreichender Weise durchführen lässt.

Der erste chemische Eingriff wäre bei den Kohlenwasserstoffen stets eine Halogenisierung, eine Reaktion, die bei den Naphthenen ausnahmslos sehr leicht und mit tadellosen Ausbeuten verläuft. Die organischen Säuren oder rundweg Petrolsäuren, die, nebenbei bemerkt, aus den Bakuer Raffinerien allein in einer schätzungsweise jährlichen Menge von 30 Millionen Kg. abfallen, liessen bereits mehrere Reaktionen zu, um sie in erster Etappe chemisch

zu verändern. Die wichtigsten Umwandlungsprodukte wären: Säurechloride, Säureamide, chlorierte und bromierte Säuren, Ketone und Säureester, doch lässt die grosse Reaktionsfähigkeit der Petrolsäuren eine noch viel grössere Anzahl primärer Umwandlungsprodukte zu.



Die Halogenisierung der Kohlenwasserstoffe kann durch Chlor und Brom in gleich guter Weise vorgenommen werden. Die Einführung von Chlor in das Naphthenmolekül durch Substitution geschieht am besten mittelst feuchten Chlors, indem man die betreffende Fraktion in einem geeigneten Chlorierungsgefässe auf etwas Wasser schwimmen lässt, in welches das Zuleitungsrohr für Chlor eintaucht. Die Chlorierung verläuft stets äusserst glatt und mit fast quantitativen Ausbeuten. Man hat es völlig in der Hand, Mono-, Di- oder Polychloride darzustellen, auch kann man die Bildung tertiärer Substitutionsprodukte hintanhalten, wenn man dem Kohlenwasserstoff eine Spur Jod zusetzt und unter Wasserkühlung arbeitet. Zu bemerken ist, dass die Chloratome stets nur in den Kern und niemals in die Seitenketten der Naphthene eintreten. Brom verhält sich gerade entgegengesetzt, denn es tritt niemals in den Kern ein. Die Bromierung gestaltet sich zu einem höchst einfachen Prozesse, wenn man sie im direkten Sonnenlicht, also in Glasgefässen vornimmt und dem Kohlenwasserstoff eine Eisenspirale als Bromüberträger beifügt; die Reaktion verläuft sodann sehr rasch und mit beinahe quantitativer Ausbeute. Das Brom tritt stets nur in die Seitenkette und niemals in den Kern. Auch gelang es mir niemals, mehr als ein Bromatom einzuführen, selbst wenn die für ein Dibromid erforderliche Menge Brom in Reaktion genommen und auch tatsächlich verbraucht wurde. Es findet nämlich sofort nach Substitution eines zweiten Bromatoms eine Bromwasserstoffabspaltung unter Bildung eines ungesättigten Monobromids statt. Diese Erscheinung ist chemisch sehr interessant und lässt sich auch für technische Prozesse verwerten.

Was die Petrolsäuren anbelangt, so lassen sie sich ebenso wie die Kohlenwasserstoffe chlorieren und bromieren, doch sind diese Produkte im allgemeinen schwer zu reinigen und weiter zu verarbeiten. Für die Technik viel vorteilhafter ist es, die Säure-

chloride darzustellen, die leicht und in guten Ausbeuten erhalten werden, wenn man auf die freien Säuren Phosphorpentachlorid oder Phosphortrichlorid einwirken lässt. Die Säurechloride sind ölige Flüssigkeiten, die durch Destillation gereinigt werden können.

Aus den Chloriden erhält man leicht die Säureamide durch Eingiessen ersterer in wässrige Ammoniaklösung, oder man kann sie auch direkt aus den Säuren darstellen, wenn man mit Ammoniak übersättigt und die gebildeten Ammonsalze in der Autoklave unter Druck erhitzt. Die Säureamide sind schon deshalb interessante Körper, weil sie aus heissem Wasser-Benzol und Aceton sehr gut krystallisieren.

Unterwirft man die Calciumsalze der Naphthensäuren der trockenen Destillation, so erhält man Ketone, und verwendet man bei der Destillation ein Gemisch dieser Kalksalze mit Kalk- oder Baritsalzen anderer organischer Säuren, z. B. Essigsäure, so erhält man gemischte Ketone.

Die Ester der Petrolsäuren sind leicht darzustellen, indem man die Säuren mit dem betreffenden Alkohol mischt und gasförmige Salzsäure einleitet. Es sind dies gut destillierbare Flüssigkeiten, die in verdünntem Zustande oder an Gegenständen und Kleidern haftend, derart unerträglich und widerlich riechen, dass sie Brechreiz verursachen, und ich möchte jedermann vor diesen Estern warnen.

Dies wären im allgemeinen die wichtigsten chemischen Umwandlungsprodukte, die man in der Technik unter dem ersten chemischen Eingriffe aus den Kohlenwasserstoffen und Petrolsäuren darstellen würde, um sodann in weiterer Verarbeitung zu verschiedenen, technisch verwertbaren Produkten zu gelangen.

Ich glaube, dass die Zahl solcher Produkte eine sehr grosse werden könnte, wenn sich die Technik einmal mit der chemischen Umwandlung des Petroleums befassen sollte, doch will ich hier bloss einige Produkte herausgreifen, die mir besonders erwähnenswert erscheinen.

• • •

Terpene und Terpentinsurrogate. — Zu solchen würde man gelangen, wenn man je nach dem angestrebten

Endprodukte mehr oder weniger reine Petrolfraktionen mittelst Chlors in Dichloride überführen würde, aus denen sodann das Chlor als Chlorwasserstoff abgespaltet wird.

Eine solche Abspaltung könnte in der Technik erreicht werden, wenn man die betreffenden Chloride entweder mit etwas Aluminiumchlorid oder Eisenfeile oder mit Zinkpulver kocht. Man erreicht denselben Zweck durch Kochen mit alkoholischem Natron oder Kali, doch die besten Ausbeuten habe ich stets durch Kochen der Chloride mit Chinolin oder noch besser Pyridin erzielt. Diese Substanzen sind allerdings relativ teuer, doch wenn man sie in der sechs- bis achtfachen Menge vom Chlorid in Anwendung bringt, so lassen sie sich sehr leicht wieder regenerieren, indem man die bei der Reaktion gebildeten salzsauren Salze mit Natronhydrat zersetzt.

Die Terpene der Naphthenreihe sind leichte Flüssigkeiten von terpentinartigem Geruch, die an der Luft verharzen.

• • •

Hydrierte Aniline. — Diese Körper könnten unter Umständen eine grosse Bedeutung für die Farbenfabrikation erlangen, denn es wurde in mehreren wissenschaftlichen Arbeiten der letzten Zeit nachgewiesen, dass den hydroaromatischen Verbindungen ein stark chromophorer Charakter eigen ist.

Man würde etwa in der Weise vorgehen, dass man vorerst aus den Säuren die Säurechloride und aus denen die Amide darstellt, welche letztere sodann in Amine, also hydrierte Aniline übergeführt werden können. Man könnte aber auch zu solchen Aminen gelangen, wenn man ein Gemisch von Säurechloriden und Säureamiden in der Autoklave erhitzt.

• • •

Organische Säuren für die Seifenfabrikation. — Man hat schon vielfach versucht, die massenhaft abfallenden organischen Säuren des Petroleums und der Schmieröle an Stelle des teuren Oleins in die Seifenfabrikation einzuführen, doch bisher mit sehr schwachem Erfolge. Der Grund liegt zum geringsten Teile darin, dass die Natronseifen dieser Säuren durchwegs nur Schmierseifen sind, sondern ist vielmehr in dem unange-

nehmen Gerüche derselben zu suchen. Ich dachte anfangs, dass dieser Geruch gewissen Verunreinigungen zuzuschreiben sei, überzeugte mich aber bald, dass er eine spezifische Eigenschaft der Säuren, beziehungsweise ihrer Salze bilde. Andererseits aber machte ich die Bemerkung, dass dieser Geruch um so schwächer wird, je höher molekular die Säure zusammengesetzt ist, und die Seifen aus den Säuren der schweren Schmieröle haben einen kaum merkbaren Geruch. Der Geruch wird somit mit der Zunahme des Molekulargewichtes schwächer, und ich glaube daher, dass ein Mittel, durch welches man die Petrolsäuren derart umwandeln könnte, dass sie völlig geruchlose Seifen liefern, darin zu finden wäre, dass man das Molekül durch einen Atomkomplex beschwert. Dies könnte leicht mit Hilfe der chlorierten Petrolsäuren geschehen.

* * *

Glyceride der Naphthensäuren. — Erhitzt man die Petrolsäuren anhaltend mit Glycerin, so entstehen Glyceride, welche ihrer chemischen Struktur nach den animalischen und vegetalischen Fetten entsprechen. Dieser Weg wäre aber für die Technik nicht vorteilhaft, sondern es würde sich empfehlen, vorerst in ein Gemisch der freien Säuren und Glycerin gasförmige Salzsäure einzuleiten, wobei die entsprechenden Dichlorhydrinester gebildet werden, welche dann ihrerseits mit Natronseifen der Petrolsäuren oder auch anderer organischer Säuren erhitzt werden, wobei in sehr guter Ausbeute Triglyceride entstehen. Diese Triglyceride habe ich sowohl als Öle, wie auch als talgartige Körper dargestellt. Es wäre nun möglich, aus Petrolsäuren, die vorher in der früher angedeuteten Weise durch Beschwerung des Moleküls umgeändert und geruchlos gemacht wurden, Triglyceride darzustellen, die eventuell sogar als Speisefette Verwendung finden könnten.

* * *

Ketone. — Ketone entstehen, wie bereits erwähnt, bei der trockenen Destillation von Kalkseifen der Petrolsäuren. Diese Ketone besitzen einen charakteristischen angenehmen Geruch

und könnten eventuell als Denaturierungs und Imprägnierungsmittel Verwendung finden.



Verschiedene Produkte. Besonders Ausgangsprodukte für synthetische Riechstoffe.—Es ist bekannt, dass die Petrolsäuren durch Sulfurierung ein Produkt liefern, welches an Stelle von Türkischrotöl Verwendung finden kann. Mir selber ist bekannt, dass in Genf mit solchem Türkischrotöl Färberversuche angestellt wurden, die in Bezug auf das Ausfärben ganz brillante Ergebnisse zeigten. Leider war es auch in diesem Falle der unangenehme Geruch, der beanstandet wurde.

Vielleicht würde auch in diesem Falle eine Beschwerung des Moleküls zum Ziele führen und die Petrolsäuren als Ersatz des Rizinusöls für die Türkischrotöl-Darstellung tauglich machen.

Aschan erhielt aus Hexanaphthen durch Oxydation mit Salpetersäure Adipinsäure. Ich habe diese Reaktion nachgeprüft und ebenfalls Adipinsäure in guter Ausbeute erhalten. Heute findet die Adipinsäure und ihre Homologen wegen des enorm hohen Preises keine Verwendung in der Technik, doch ist mit Sicherheit anzunehmen, dass bei einem entsprechenden Preise diese zweibasischen aliphatischen Säuren eine ausgedehnte Verwendung etwa in der Fabrikation synthetischer Riechstoffe finden würden.

Die Industrie der synthetischen Riechstoffe hat meiner Ansicht nach eine sehr berechtigte Aussicht, sich dereinst des Petroleum als Rohmaterial bedienen zu können, denn heute sind es in allererster Linie die natürlichen aliphatischen und zyklischen Terpene, die diesem chemischen Industriezweige als Ausgangsmaterialien dienen, und die Naphthene sind ihrer chemischen Struktur nach eng verwandt mit den zyklischen Terpenen.

Man braucht nur aus den naphthenischen Kohlenwasserstoffen des Petroleum die betreffenden Dichloride darzustellen und in einer der früher angegebenen Weisen das Chlor als Chlorwasserstoff abzuspalten, so erhält man ungesättigte Naphthene oder die sogenannten Naphthylene, welche als solche bereits zyklische Terpene vorstellen.

In diese Naphthylene können verschiedene Reste, am besten

mittelst der eleganten GRIGNARD'schen Synthese, eingeführt werden.

Ich werde seinerzeit in meiner in Aussicht gestellten Abhandlung über dieses Thema an Beispielen zeigen, in welcher Weise man durch geeignete Aufeinanderfolge von Reaktionen zu einer ganzen Reihe solcher synthetischer Riechstoffe gelangen kann, welche in einzelnen Fällen einen sehr bedeutenden Wert repräsentieren, wie z. B. das Jonon, Iron, die Zimtsäure und andere.

Der Zweck meiner heutigen kurzen Ausführungen war lediglich der, meine Herren Kollegen auf dieses interessante, schwierige, aber höchst dankbare Arbeitsfeld aufmerksam zu machen.

TECHNISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER RUMÄNISCHES PETROLEUM

VON
ROSENFELD.

Der Gedanke, der dieser Arbeit zu Grunde liegt, ist rein technischer Natur. Auf Grund von Versuchen und vergleichenden Untersuchungen möge sie dazu beitragen, das Studium und die Anwendung eines in der Natur in so grossen Mengen vorkommenden Reichthums, nach einer andern dankbaren Richtung zu verfolgen.

Obwohl man die Kenntnisse über das Petroleum schon in die ältesten Zeiten zurückführen kann, so wird man von einer eigentlichen Petroleumindustrie bis in die zweite Hälfte des vorigen Jahrhunderts kaum sprechen können. Von dieser Zeitperiode angefangen, verbreitete sich dieser Industriezweig in allen Ecken unseres Erdballes, wo das Petroleum mit der Zeit, überall wo es ausgebeutet wurde, sowohl in wirtschaftlicher, wie auch in technischer Beziehung immer mehr und mehr an Bedeutung und Interesse gewann.

In dieser kurzen 50 jährigen Entwicklungsperiode der Petroleumindustrie hat man sowohl Fortschritte, wie auch nicht Fortschritte zu verzeichnen. Fortschritte, in der Art der Gewinnung, Produktion, Fabrikation etc., ja man kann sagen, dass auf mechanisch-technischem Gebiete die Petroleumindustrie fast ihren Höhepunkt erreicht hat. Kein anderer Industriezweig hat in so kurzer Zeit solch ausserordentliche Fortschritte zu verzeichnen gehabt, aber auch nicht Fortschritte und zw. in der Art der Ausnützung und Verwertung dieses wertvollen Naturproduktes und seiner, noch zu wenig geschätzten Abfallprodukte.

Heute wie vor 40 Jahren wird das Petroleum in derselben

Weise verarbeitet und ausgenützt, wenn wir von den maschinellen Vervollkommenheiten und den damit verbundenen besseren Qualitäten und Ausbeuten der damals und heute erzeugten Derivate absehen. Benzine, Brennpetroleum, Gasöle, Schmieröle, Paraffine sind noch heute die einzigen verwertbaren Petroleumpräparate, und deren rationelle Gewinnung die einzigen Fortschritte in den letzten 40 Jahren.

Würde man aber versuchen, das Petroleum zunächst, das eigentliche Brennpetroleum, nach Gewinnung der Benzine und Rückstände, welche an und für sich sehr wenig reaktionsfähig sind, in andere Produkte zu überführen z. B. durch pyrogene Reaktionen, Chlorieren, Nitrieren, Oxydieren, etc. etc., so könnte man sicher zu Produkten kommen, welche sich leicht in wertvolle Derivate überführen liessen, und so dem Brennpetroleum, nachdem es mit dem elektrischen und Gas-Licht später nicht mehr konkurrieren kann, eine gute Zukunft zu sichern. Ebenso könnte man das Erdöl nach der Gewinnung der Benzine nicht auch die der Schweröle für diese Zwecke verwenden. Versuche in dieser Richtung haben bis jetzt in der Technik leider keinerlei Anwendung finden können, und gerade in dieser Richtung könnte die Forschung das heute noch zu wenig ausgenützte Naturprodukt besser verwerten und es zu einem wertvollen Ausgangsmaterial für manche Zweige der chemischen Industrie machen.

Ausser dieser Ausnützung des Petroleums selbst durch Überführung desselben in reaktionsfähige Produkte würden noch die Abfallprodukte in der Petroleumindustrie ein besonderes Interesse hervorrufen; fast überall werden diese Abfallaugen und Abfallsäuren als unnütz und grosse Last betrachtet. Jedoch liegt die Vermutung nahe, dass in diesen Abfällen technisch verwertbare Produkte enthalten sind, deren Studium ein ganz dankbares wäre. Es könnten dadurch in der Petroleumgrossindustrie sehr rentable Zweigindustrien entstehen, die in wirtschaftlicher Beziehung einen grossen Einfluss auf die eigentliche Petroleumindustrie ausüben würden, wie es auch in anderen Grossindustrien der Fall ist; ich erinnere an die Sodafabrikation und Nebenfabrikate.

Diese obengeschilderten Berichtspunkte sind in vorliegender Arbeit, die ich nicht als abgeschlossen betrachte, näher berücksichtigt worden. Ich bespreche zunächst die Derivate, erhalten aus Petroleumfraktionen durch pyrogene Reaktionen.

ÜBERFÖHRUNG DER PETROLEUMFRAKTIONEN
IN PETROLEUMTEER.

Es wurde zu diesem Zweck rumänisches Petroleumdestillat (Bustenari) Marke „Elektoral“ genommen. Das Destillat wurde zunächst fraktioniert, die einzelnen so erhaltenen Fraktionen rektifiziert und die Destillate von 10^0 zu 10^6 besonders aufgefangen. Es wurden für den obgenannten Versuch schon deshalb einzelne Fraktionen genommen, um die Reaktionen nicht zu sehr zu komplizieren und das Zersetzungsfeld zu beschränken. Im übrigen würde es interessant sein, zu sehen, in welchem Zusammenhang ungefähr die erzeugten pyrogenen Kohlenwasserstoffe zu den Petroleumkohlenwasserstoffen stehen, was sonst nicht möglich wäre.

Der Versuch wurde so angestellt, dass tropfenweise die zu zersetzende Petroleumfraktion, welche sich in einem Tropftrichter befindet, durch ein in einem gewöhnlichen, langen Verbrennungsofen zur Rotglut erhitztes Eisenrohr, von 1" Durchmesser und 1,40 m. Länge, geleitet wurde. Viel Wert, bei solchen und überhaupt bei allen ähnlichen Arbeiten, ist auf die Geschwindigkeit, mit welcher der Versuch ausgeführt wird, zu legen. Es muss in diesem Falle die Zahl der Petroleumtropfen, die durch das Rohr pro Sekunde durchgeleitet, möglichst konstant gehalten werden da die Zusammensetzung und Menge des erhalten Teeres sich nach der Leitung der Vergasung richtet und zwischen sehr weiten Grenzen schwanken kann.

Es ist Tatsache, dass ein Gasteer um so reicher an aromatischen Kohlenwasserstoffen sein wird, je langsamer die Zersetzung ge'eitet und je höher die Zersetzungstemperatur gehalten wird. Bei rascher Vergasung und niedriger Vergasungstemperatur wird ein grosser Teil des Öles unverändert bleiben. Ich habe die Versuchsgeschwindigkeit so gewählt, dass immer ein Tropfen pro Sekunde zur Vergasung kam.

Die Zersetzungsprodukte, welche über 100° sieden, wurden in einer ersten Vorlage, welche sich in einem kochenden Wasserbad befand, in flüssiger Form aufgefangen, während die Gase, Dämpfe und mitgerissene Flüssigkeitsteilchen durch einen Liebig'schen Kühler geleitet und in einer zweiten Vorlage aufgefangen wurden. Die aus der zweiten Vorlage entweichenden Gase bestehen

hauptsächlich aus Wasserstoff und ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Es war bei dieser Anordnung des Versuches zu bemerken, dass das Petroleum sich als eine sehr leicht zersetzliche Flüssigkeit erwies. Nach einer halben Stunde war das Rohr, obwohl jede Ausfüllung mit Koksstücken, Kupferspänen, etc. vermieden wurde, mit Kohlenruss verstopft, so dass die Operation des Durchleitens unterbrochen werden musste. Ich war gezwungen, die Temperatur des Ofens kleiner zu halten, demzufolge wurden die Ausbeuten an aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr schlechte. Eine grosse Menge Petroleumkohlenwasserstoffe ging durch das Rohr unverändert durch.

Ich erhielt auf diese Weise von den Fraktionen, die zwischen 170° — 230° sieden, circa 2 Liter Petroleumteer, der eine dunkelbraune, süssliche, widerlich riechende Flüssigkeit darstellt.

UNTERSUCHUNG DES TEERES, ERHALTEN
AUS DEN PETROLEUMFRAKTIONEN, DIE ZWISCHEN 170° UND
 230° SIEDEN.

Für die weitere Bearbeitung wurde dieser Teer einer fraktionierten Destillation unter Anwendung eines Kupferkessels unterworfen. Die Destillate von 20° zu 20° wurden zunächst mit einer verdünnten Kalilösung einige Mal durchgeschüttelt und dann mit einer 10% Schwefelsäurelösung gewaschen. Die durch Waschen mit heissem Wasser neutralisierten Destillate wurden mit frisch geglühtem Glaubersalz getrocknet und einer nochmaligen Fraktionierung unterworfen.

Eine Ausscheidung fester Kohlenwasserstoffe war nicht zu bemerken, auch bei den höchsten Fraktionen, die zwischen 270° und 280° übergehen. Diese Tatsache wird mit dem Umstande zusammenhängen, dass die festen aromatischen Kohlenwasserstoffe, überhaupt wenn sie in kleinen Mengen vorhanden sind, sich in den begleitenden Ölen unglaublich leicht lösen, auch wenn die selben z. B. durch Kälte gezwungen sind, sich auszuscheiden.

G. von BECHI hat auf Veranlassung von Prof. GRÄFE die Löslichkeit einiger Teerbestandteile in absol. Alkohol und Toluol bestimmt, womit die obige Behauptung experimental bewiesen wurde. Ähnlich wie zu Toluol, verhalten sich diese Körper auch

zu den anderen flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie ich ja im Verlaufe meiner Untersuchungen Gelegenheit hatte, mich zu überzeugen. So z. B. bleibt Naphthalin bei Gegenwart von grösseren Mengen Dimethylnaphthalin und anderen flüssigen Kohlenwasserstoffen in Lösung; ebenso Phenantren und Anthracen, wie in dieselben in kleinen Mengen vorhanden sind.

METHODEN, UM DIE AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFE ZU ISOLIEREN UND IDENTIFIZIEREN.

Es wurden im Laufe der Zeit verschiedene Methoden vorgeschlagen, um die aromatischen Kohlenwasserstoffe von den polymethylenen und aliphatischen zu trennen. Als wirksamstes Mittel zur vollständigen Trennung dieser Kohlenwasserstoffe wird die Nitriersäure, ein Gemisch von Schwefel und Salpetersäure im Verhältniss 4:1 angesehen. Es wurden für diese Trennung auch andere Reagenzien vorgeschlagen, doch erwiesen sich in der Praxis alle als unvollkommen, wie z. B. konz. Salpetersäure oder konz. Schwefelsäure, die BEILSTEIN, SCHÜTZENBERGER, KURBATOW, IONIN u. a. in ihren Arbeiten angewandt haben. MARKOWNIKOW hat in den letzten Zeiten gezeigt, dass die Wirkung der konz. Schwefelsäure nur unvollkommen sei.

Eine sichere und verhältnissmässig angenehmere Methode ist, die aromatischen Kohlenwasserstoffe in Form ihrer Pikrate abzuscheiden und zu identifizieren. Ich habe diese Methode den anderen vorgezogen.

Die niedrig siedenden Fraktionen meines Teeres reagierten mit Pikrinsäure nicht. Sie stellen noch unzersetzte Kohlenwasserstoffe dar, welchen augenscheinlich keine aromatischen Beigement sind. Ausser Benzol in sehr kleinen Mengen konnte ich in den niedrig siedenden Fraktionen keine andere Homologen des Benzols nachweisen.

Die höher siedenden Fraktionen von 150°–280° reagierten in bekannter Weise mit Pikrinsäure. Jede dieser Fraktionen wurde mit je 20 gr. Pikrinsäure in alkoholischer Lösung versetzt. Zu diesem Zwecke wurden die betreffenden Ölfractionen auf dem Wasserbade in Alkohol gelöst, und dieser Lösung die abgewogene Menge Pikrinsäure zugegeben. Nachdem das Produkt auf dem Wasserbade kurze Zeit digeriert, wurde die Abscheidung

der Pikrate durch rasches Abkühlen in Form kleiner Krystalle hervorgerufen; mit den Filtraten wurde dieselbe Operation vorgenommen. Die Farben, der so erhaltenen Pikrate waren, die der ersten Fraktionen tiefgelb, die der letzteren zitronengelb.

Um die Kohlenwasserstoffe, die diesen Pikraten zu Grunde liegen, zu isolieren, kann man verschieden verfahren: Entweder a) durch Einleiten von gasförmigem, trockenem Ammoniak in die alkoholische oder benzolische Pikratlösung und Abfiltrieren vom abgeschiedenen Ammoniumpikrat, welches in Alkohol unlöslich ist, oder b) durch Versetzen des in wenig Wasser suspendierten Pikrates mit einer wässrigen Ammoniaklösung und Abdestillieren der abgeschiedenen Ölschicht mit Wasserdampf. Die II. Methode ist praktischer.

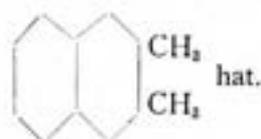
Die mit Wasserdampf überdestillierte Ölschicht wird mit Äther aufgenommen und nach Verjagen des Äthers das Öl für sich fraktioniert. Es wurde auf diese Weise ein Produkt erhalten, das zum Teil schon im Kühlrohr zu einer festen, weissen Masse erstarrte, und eine ölige Flüssigkeit, die bis 260° überdestillierte. Durch Ausfrierenlassen wurde aus dieser öligen Flüssigkeit ein weisser, fester Körper abgeschieden, der mit dem im Kühlrohr erstarrten vereinigt, in wenig Alkohol aufgelöst wurde. Der Körper krystallisierte nach wiederholtem Umkrystallisieren in glänzenden Schuppen aus, die für Naphthalin charakteristisch sind, und zeigte einen Schmelzpunkt von 8° . Eine Elementaranalyse bestätigte die Anwesenheit von Naphthalin. Die Ausbeute an Naphthalin ist beträchtlich.

Aus der öligen Flüssigkeit wurde diesmal schon in der Kälte mit einer in der Kälte gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung ein zitronengelbes Pikrat ausgeschieden. Das abgemischte und auf poröse Tonteller ausgepresste Pikrat wurde so lange aus Alkohol fraktioniert, umkrystallisiert, bis konstante Schmelzpunkte erreicht wurden. Ich erhielt schliesslich 2 Pikrate, ein orangegelbes mit dem Schmelzpunkt 119° und ein anderes von fast derselben Farbe (dunklere Nuance) mit dem Schmelzpunkte $118,5^{\circ}$.

Da sowohl das Pikrat von β Dimethylnaphthalin, wie auch dasjenige von Trimethylnaphthalin orangegelbe Nadeln darstellt, von nahezu gleichen Schmelzpunkt [Pikrat von β Dimethylnaphthalin Schm. Pkt. 118° , Pikrat von Trimethylnaphthalin Schm. Pkt. 119°], so haben wir noch eine Pikrinsäurebestimmung ge-

macht, um die Natur des vorliegenden Kohlenwasserstoffes feststellen zu können. Diese Bestimmungsmethode ist sehr genau, so dass darauf gestützt, wir mit Sicherheit behaupten können, dass der Kohlenwasserstoff, der unseren beiden Pikraten zu Grunde liegt, β Dimethylnaphthalin ist.

Konstitutionsbeweise führten zu der Annahme, dass das β Dimethylnaphthalin, welches wir isoliert haben, die Formel



Andere Kohlenwasserstoffe konnte ich bei den kleinen Destillatmengen und den daraus hergestellten Pikraten nicht mit Sicherheit nachweisen, obwohl noch viele andere in denselben enthalten sind. Da die Ausbeute an Teer, durch diese Anordnung des Versuches, welche sich für schwerer zersetzende Flüssigkeiten vorzüglich eignet, schlecht ausfiel, haben wir eine andere Anwendung getroffen.

ÜBERFÜHRUNG VON PETROLEUMDAMPF IN PETROLEUMGASTEER.

Statt das Petroleum direkt, tropfenweise durch die Röhre zu leiten, wurde erst in einer Kupferblase, die sich in direkter Verbindung mit der Röhre befand, das Petroleum in Dampfform übergeführt und nun der so erzeugte Petroleumdampf durch das glühende Rohr geleitet. Diese Anordnung schien vom Anfang an sehr vorteilhaft zu sein. In erster Linie konnte bemerkt werden, dass jede Verkohlung vermieden wurde. Ein Verstopfen der Röhre ist auffälliger Weise nie eingetreten. Der Versuch konnte auf diese Weise tagelang durchgeführt werden. Nach dreitägigen Arbeiten waren die inneren Wandungen der Röhre mit einer dünnen Kohlschicht bedeckt, die übrigens als Kontaksubstanz wirkte. Da diesmal ein Verstopfen der Röhre nicht zu befürchten war, wurde dieselbe lose mit Kupferspänen gefüllt; sonst wurde an der Anordnung des Apparates nichts geändert. Das Einschalten eines gewöhnlichen Dampfüberhitzers, zwischen Dampferzeuger und Zersetzungsrohr wirkt in jeder Be-

ziehung sehr günstig. Die Dämpfe können vor Eintritt ins Vergasungsrohr auf eine bestimmte Temperatur, etwa 400° , gebracht werden, was für die Zusammensetzung des erzeugten Teeres sehr vorteilhaft ist.

UNTERSUCHUNG DES PETROLEUMTEERES,
ERHALTEN AUS DEN PETROLEUMDÄMPFEN, DIE ZWISCHEN
 170° — 230° ÜBERGEHEN.

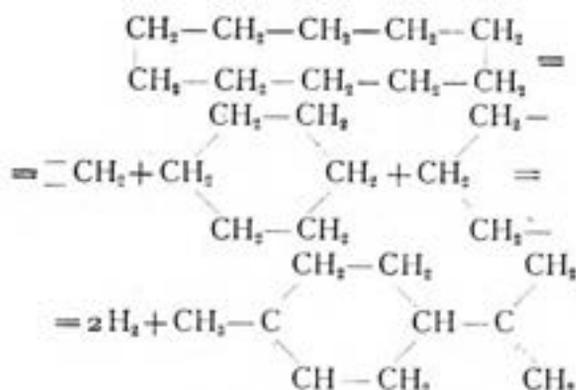
Untersuchung der niedrig siedenden Fraktionen 100° — 150° .

Dieselben addieren mit grosser Begierde Brom und konz. Schwefelsäure, geben dann eine rote Lösung, welche an der Luft rasch verharzt, und ein sehr angenehmer, terpenartiger Geruch, an Pfeffermünz erinnernd, macht sich bemerkbar.

In ähnlicher Weise verhält sich auch Terpentinöl; nach kurzer Zeit tritt beim Behandeln desselben mit konz. Schwefelsäure energische Verharzung ein. Mit HCl behandelt, geht ein Teil derselben in Lösung, mit Natronlauge fällt ein weisser flockiger Niederschlag aus, der dem gewöhnlichen Kampfer ähnelt. Auf Papier hinterlassen sie einen Fettfleck, der nach kurzer Zeit verschwindet. Unterschied von Petroleum analog mit Terpenen; mit konz. HNO_3 oder Nitriersäure behandelt, tritt heftige Reaktion ein—analog mit den Terpenen.

Die nur zur Verfügung stehenden Destillatmengen gestatteten nicht, eine eingehendere Untersuchung dieser Körperklasse vorzunehmen. Wenn es uns aber gestattet ist, nach dem Geruche und den anderen allgemeinen Reaktionen der Terpene eine Meinung zu äussern, so können wir behaupten, dass die Petroleumfraktionen zwischen 160° und 230° beim Durchleiten durch glühende Röhren neben anderen ringförmigen Gebilden auch terpenartige Verbindungen liefern.

Da die Petroleumfraktionen, welche zwischen 230° und 300° siedend, beim Durchleiten durch glühende Röhren, wie wir später sehen werden, keine solchen Produkte liefert, so kann man annehmen, dass das Dekanaphthen und seine benachbarten Naphthene durch eine Art Sprengung des Moleküls, Umlagerung und Kondensation bei Anwendung hoher Temperaturen, Terpene liefern nach folgendem Schema:



und dass die Terpene als Übergangsprodukte von diesen Naphthenen zu den eigentlichen aromatischen Kohlenwasserstoffen sich bilden.

UNTERSUCHUNG DER HÖHER SIEDENDEN FRAKTIONEN.

Untersuchung der Fraktionen, die von 150° bis 170° destillieren.—

Die Prüfung auf Pseudokumol und Mesytilen mit konz. Schwefelsäure und Nitriersäure ergab keine sicheren Resultate. Die aus dieser Fraktion erhaltenen Pikrate zeigten Schmelzpunkte von 80°—89°. Die aus diesen Pikraten abgeschiedene Ölschicht wurde mit konz. Salpeter-Schwefelsäure 1:2 behandelt — das abgeschiedene Nitroprodukt zeigte einen Schmelzpunkt von 165°.

Die Natur dieser aromatischen Kohlenwasserstoffe konnte ich nicht sicher feststellen, wohl ist es aber bewiesen, dass aromatische Kohlenwasserstoffe in diesen Fraktionen reichlich vorhanden sind. Ebenso gelang es mir nicht, in der Fraktion 170°—180°, den Kohlenwasserstoff, welcher dem Pikrate dieser Fraktion zu Grunde liegt, sicher zu bestimmen. Ein auf dieselbe Weise wie zuvor hergestelltes Pikrat zeigte einen konstanten Schmelzpunkt von 89°—92°. Inden siedet bei 178° und dessen Pikrat weist einen Schmelzpunkt von 98° auf.

Untersuchung der Fraktionen :90°—230°.—Das aus den Pikraten dieser Fraktionen in bekannter Weise abgeschiedene Öl wurde für sich aus einem kleinen Fraktionierkolben destilliert. Ein Teil ging bis 220° über, ein anderer bis 245°.

dann trat Zersetzung ein. Durch Ausfrierenlassen wurde der feste Teil vom flüssigen getrennt und beide für sich untersucht.

Der feste Teil erwies sich als aus Naphthalin bestehend. Der flüssige bis 245° siedende Teil enthielt in grösserer Menge β Monomethylnaphthalin neben anderen Kohlenwasserstoffen, deren Natur nicht sicher festgestellt werden konnte.

Untersuchung der Fraktionen 230°—250°.— Durch eine fraktionierte Destillation des mit Wasserdampf übergegangenem Produktes konnte ich durch analoge Operationen wie früher Naphthalin abscheiden und nachweisen. Die aus den höher siedenden Ölfractionen hergestellten Pikrate zeigten Schmelzpunkte von 110° bis 122°.

Die Schmelzpunkte dieser Pikrate, wie auch die Siedepunkte der Destillate lassen auf die Anwesenheit von Naphthalin-Homologen schliessen.

Aus der Fraktion 265°—270° wurde ein Gemisch von Dimethyl- und Trimethylnaphthalin isoliert und nachgewiesen. Schmelzpunkt des gereinigten Pikrates ist 125° (Beginn des Schmelzens)—123°.

Fraktion 270°—280°.— Nach dem Siedepunkt der Fraktion und dem Schmelzpunkt des Pikrates (119°) können wir mit grösster Wahrscheinlichkeit sagen, dass in dieser Fraktion Trimethylnaphthalin als aromatischer Kohlenwasserstoff enthalten ist.

Die höher als 280° siedenden Fraktionen konnte ich nicht näher untersuchen, da sie nicht in genügender Menge waren, um daraus einzelne Körper isolieren zu können.

Nun wurde dieselbe Operation des Überleitens durch glühende Röhren auch mit den Petroleumfraktionen, die zwischen 130 und 300° sieden, vorgenommen. Den Versuch haben wir insofern diesmal geändert, dass wir das Rohr mit Koksstücken gefüllt haben. Die pyrogenen Reaktionen gingen regelmässig vor sich, eine Koksabscheidung, welche störend gewirkt hätte, war nicht zu bemerken, die Temperatur des Ofens wurde möglichst hoch gehalten.

Der erhaltene Teer wurde in derselben Weise wie die ersten zwei, durch fraktionierte Destillation verarbeitet und nach genau demselben Schema untersucht. In den niedrig siedenden Fraktionen konnten wir nur sehr kleine Mengen Benzol durch die

Chlorkalkanilinreaktion entdecken. In den höher siedenden Fraktionen bis 300° haben wir dieselben Verhältnisse vor uns, wie bei der Untersuchung des Teeres, erhalten aus den Petroleumfraktionen, die zwischen 160° und 230° sieden. Eine weitere Untersuchung ist dadurch überflüssig.

Wir können behaupten, dass auch die Petroleumfraktionen 230°–300° beim Leiten durch glühende, diesmal mit Koks gefüllte Röhren, neben sehr kleinen Mengen Benzol und Benzol-Homologen, Naphthalin und Naphthalin-Homologen liefern.

Die Fraktion 300°–310°. – Aus der Fraktion 300°–310° konnte in grösserer Menge ein reines Pikrat hergestellt werden, mit dem Schmelzpunkt 79° (aus Äther umkrystallisiert). Es liegt nach dem Siedepunkte des Kohlenwasserstoffes und Schmelzpunkt des Pikrates ein vereinigttes Fluoren vor.

Untersuchung der über 300° siedenden Fraktionen. – Da diese Fraktionen in grösseren Mengen vorlagen, konnte damit eine genauere Untersuchung vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke wurde das Öl, das unter gewöhnlichem Druck über 300° siedet, unter vermindertem Druck von 10° zu 10° fraktioniert. Jede dieser Fraktionen wurde in benzolischer Lösung mit ihrer doppelten Gewichtsmenge behandelt. Die Schmelzpunkte, der aus Benzol umkrystallisierten Pikrate sind:

Fraktion 170–180° (12 mm. Druck) S. P.	124,5°
„ 180°–190°	121°
„ 190°–200°	110°–116°
„ 200° 220°	120°

Da diese Schmelzpunktbestimmungen keine brauchbaren Zahlen lieferten und auf Pikratgemische hinwiesen, so wurden alle diese Pikrate in benzolischer Lösung, da Phenantren und Anthracen in Alkohol schwer löslich sind, zersetzt. Die benzolische Lösung gab nach Abdestillieren des Benzols zum Teil festwerdende Kohlenwasserstoffe, welche der Rektifikation unterworfen wurden.

Aus der Fraktion 175°–180° (12 mm.) wurde nun ein Pikrat mit dem Schmelzpunkt 132°–134° erhalten. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte das Pikrat einen Schmelzpunkt von 144°. Der Schmelzpunkt von Phenantrenpikrat ist 145° (korr.). Siedepunkt des Phenantrens unter 12 mm. Druck ist 178°,3–178°8 (nach Ausschütz). Die Anwesenheit von Phenantren ist dadurch nachgewiesen.

Die aus den höher siedenden Fraktionen hergestellten Pikrate zeigten auch diesmal niedrigere Schmelzpunkte wie diejenigen, welche dem Phenantren oder Anthracenpikrat entsprechen. Dieselben aus Alkohol umkrystallisierten Pikrate zeigten bedeutend höhere Schmelzpunkte. Aus dieser Tatsache können wir schließen, dass die Kohlenwasserstoffe, welche diesen Pikraten zu Grunde liegen, Gemische von Phenantren und Anthracen in wechselnder Menge sind. Wollte man eine Trennung dieser Kohlenwasserstoffe, welche sich in Pikratform befinden, vornehmen, so könnte man folgendermassen verfahren.

Die, wie oben angegeben, aus den Pikratgemischen ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffe werden mit Alkohol behandelt. Das Phenantren geht dabei in Lösung. Es wird vom ungelösten filtriert und das Filtrat mit einer äquivalenten Menge Salpetersäure gekocht und dann erkaltet. Beim Erkalten scheiden sich zunächst Antrachinon, Anthracen und Dinitroanthracen. [SCHMIDT I. pr. (2) 9, 256] aus.

Ein anderer Teil kann mit Chromsäure und Eisessig versetzt, kurze Zeit erwärmt und dann in Wasser gegossen werden. Das ausgeschiedene Phenantrenchinon wird nach dem Auswaschen mit einer verd. Soda-Lösung in Natriumbisulfit gelöst. Beim Versetzen der Lösung mit Salzsäure fällt Phenantrenchinon wieder aus.

Durch diese zwei Identitätsreaktionen kann das Phenantren neben Anthracen leicht nachgewiesen und durch die obige Reaktion leicht getrennt werden.

Fraktion 200° - 220° (12 mm.). — Aus dieser Fraktion wurde durch die obengenannten Reaktionen Anthracen isoliert und durch Chromsäure und Eisessig in Antrachinon übergeführt. Dadurch wurde die Anwesenheit von Phenantren und Anthracen nachgewiesen. Was die Teerdestillate, die bis 150° sieden, anbelangt, so ist schon an anderer Stelle davon Mitteilung gemacht. Während die Petroleumfraktionen, die zwischen 160° und 230° sieden, beim Durchleiten durch glühende Röhren terpenartige Verbindungen liefern, so konnten aus den Petroleumfraktionen, die zwischen 230° und 300° übergehen, keine solchen Verbindungen erhalten werden.

Es bestätigt dieses Ergebnis die Annahme, die wir bezüglich der Bildung dieser terpenartigen Verbindungen gemacht haben.

Freilich müssen wir bei dieser Annahme von den kleinen Schwankungen, die im Laufe des Versuches vorkommen können,

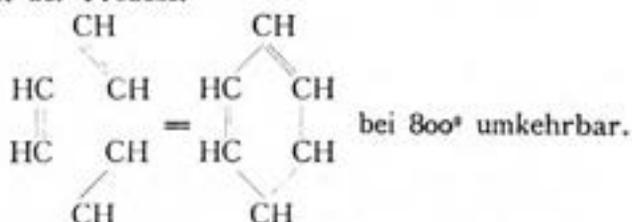
wie z. B. Geschwindigkeit der Reaktionen, kleine Temperaturänderungen, die allerdings bei Einhaltung gleicher Bedingungen zwischen sehr kleinen Grenzen variieren, absehen. Wir sind damit zum Schlusse dieses Kapitels gekommen.

Wir haben durch diese qualitative Untersuchung nachgewiesen, dass wir durch pyrogene Reaktionen, die Brennpetroleumdestillate in analoge Verbindungen, wie die, welche sich bei der trockenen Destillation der Steinkohlen (abgesehene von der Ausbeute) bilden, überführen können.

Wir haben gesehen, dass bei der grossen Zersetzlichkeit der Petroleumdestillate, überhaupt der niedrig siedenden, man die Vergasung am besten mit Petroleumdampf durchführt, und dass im letzteren Falle, die Anwendung von Kontaksubstanzen wie Koks, Holzkohle, platinierter Kohle, platinierter Asbest, Kupferspänen, Bimstein etc. durchaus notwendig ist, sonst fallen die Ausbeuten an aromatischem Teer sehr schlecht aus; ferner, dass die Pikratmethode mit Vorteil angewandt werden kann bei solchen und ähnlichen Untersuchungen für die Trennung der aromatischen von den nicht aromatischen oder Petroleumkohlenwasserstoffen, und dass diese Methode, kombiniert mit der der fraktionierten Destillate (unter gewöhnlichem und vermindertem Druck) uns zum Nachweis kleiner Mengen Benzol und Homologe grösserer Mengen Naphthalin, β Monomethylnaphthalin, Di- und Trimethylnaphthalin, neben kleinen Mengen Mesythilen(?), Pseudocumol(?), Inden (?), Fluoren (?), welche wegen der kleinen Mengen, in denen sie sich vorfanden, nicht isoliert und sicher nachgewiesen werden konnten, geführt hat; ferner zum Nachweis von Phenantren und Anthracen; endlich, dass die niedriger siedenden Petroleumdestillate (160°–230) durch Einwirkung hoher Temperaturen, terpenartige Verbindungen liefern, welche als Übergangsprodukte von den Naphthenen zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen anzusehen sind. Wenn es mir noch nicht gelungen ist, die Überführung von Petroleum in Petroleumteer quantitativ durchzuführen und befriedigende Angaben bezgl. der Ausbeuten zu machen, so haben wir doch bewiesen, dass eine solche Operation möglich ist. Es wird lediglich von der Art der Ausführung des Versuches, von den Bedingungen, unter welchen man operieren, von den verschiedenen Hilfsmitteln, die man in Anspruch nehmen wird, abhängen, die Ausbeuten zu vergrössern

und die gewünschten Körper zu bekommen. Die Ursache z. B., dass wir fast keine niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe gefunden haben, d. h. diejenigen, die sich im Leichtöl bei der Destillation des Steinkohlenteers vorfinden, ist vielleicht dem Umstande zuzuschreiben, dass die Temperaturen, bei welchen diese pyrogenen Reaktionen stattgefunden haben, oberhalb der Zersetzungstemperatur der ebengenannten Kohlenwasserstoffe liegt.

Z. B. ist der Prozess,

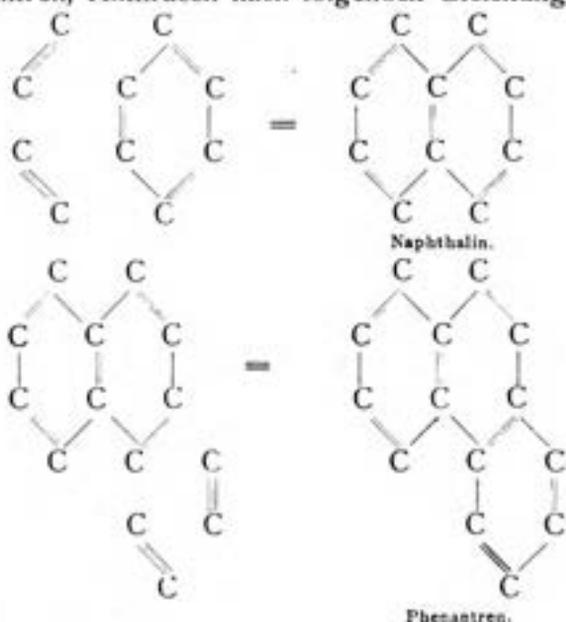


Ebenso zerfällt das Benzol bei höherer Temperatur



unter Bildung von Diphenyl, Diphenylbenzol.

Oder dass das gebildete Benzol bei unsern Versuchsbedingungen wieder in Reaktion getreten unter Bildung von Naphthalin, Phenantren, Anthracen nach folgenden Gleichungen.



bezw. Anthracen u. s. w.

Es kann aber auch möglich sein, dass sich Benzol und Homologen doch gebildet haben, aber dass die Benzoldämpfe wegen unzureichender Kühlung und wegen der Expansion der entstandenen Gase bei gewöhnlichem Druck sich nicht haben kondensieren können. Diese Annahme scheint durch folgende Tatsache bestätigt zu sein.

Aus dem durch das übliche Betriebsverfahren gewonnenen Ölgas werden Kohlenwasserstoffe in tropfbarflüssiger Form abgeschieden, sobald es einem Druck von 12 Atmosphären unterworfen wird, und zwar liefern 100 cbm. komprimiertes Gas durchschnittlich 6—8 Kgr. flüssige Kohlenwasserstoffe. Das Kondensat hat etwa folgende Zusammensetzung:

- 70^o/_o Benzol,
- 15^o/_o Toluol,
- 5^o/_o Höhere aromatische Homologen,
- 10^o/_o Homologe des Aethylens.

Jedenfalls liegt nun eine mechanisch technische Aufgabe vor.

Wenn diese Aufgabe gelöst sein wird, so wird das Petroleum nicht nur das Herzmaterial der Zukunft wie CHARLES MARWIN sagt, sondern ein geschätztes Ausgangsmaterial für die Herstellung wertvoller Produkte sein.

TECHNISCHE UNTERSUCHUNG EINER PETROLEUM- REINIGUNGSLAUGE.

100 Klg. Abfallaugen, stammend aus der Petrolfabrik Băneasa bei Bukarest, wurden mit ca. 5 Klg. konz. roher Schwefelsäure unter Umrühren behandelt. Dabei schied sich auf der Oberfläche ein klares braunes Öl (ca. 16 Liter) ab. Mit Wasser ausgewaschen, ging ein Teil derselben ins Waschwasser über, etwa 14^o/_o. Der in Wasser unlösliche Teil wurde mit Wasserdampf mehrere Stunden behandelt, um einmal die Sulfosäuren zu zerstören, zweitens um die mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile zu entfernen. Es gingen dabei mit Wasserdampf etwa 2¹/₂ Liter oder 15,6^o/_o über. Was übrig blieb, ist ein braunes Öl vom spez. Gew. 0,952 bei 12^o R. Die mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile stellen eine petroleumartige Flüssigkeit von benzinartigem Geruch dar, deren spez. Gew. 0,808 bei 12^o R. beträgt; während das Destillat, welches aus demselben Petroleum mit Wasserdampf übergeht, ein spez. Gew. von 0,7816 bei 12^o R. besitzt, woraus ein Schluss auf die Anwesenheit von aromatischen Verbindungen in grösserer

Menge, welche bekanntlich die spez. Gewichte der Öle erhöhen, zu schliessen ist, eine Tatsache von der wir uns später noch überzeugen werden. Diese mit Wasserdampf übergehende Flüssigkeit wurde nach Entfernung der Sauren und basischen Bestandteile fraktioniert.

Fractionen	Vol. %	Spez. Gew.
Bis 135°	3,61%	0,7798 12° R.
135°—144°	4,16%	0,7902 " "
144°—150°	4,87%	0,7971 " "
150°—160°	13,74%	0,7986 " "
160°—167°	10,60%	0,8036 " "
167°—175°	2,43%	0,8070 " "
175°—180°	12,96%	0,8110 " "
180°—187°	6,13%	0,8163 " "
187°—195°	6,28%	0,8204 " "
195°—200°	4,02%	0,8268 " "
200°—207°	5,12%	0,8323 " "
207°—215°	5,24%	0,8402 " "
215°—225°	4,16%	0,8546 " "
225°—235°	4,20%	0,8615 " "
235°—250°	2,56%	0,8735 " "

Um uns einen ungefähren Begriff über die chemische Natur dieser Destillate zu machen, haben wir die einzelnen Fractionen mit Nitriersäure behandelt.

Es wurden angegriffen von der Fraction

Bis 135°	48,90%	Nitroprodukte
135°—144°	39,62%	"
144°—150°	37,09%	"
150°—160°	26,85%	"
160°—167°	33,33%	"
167°—175°	38,70%	"
175°—180°	24,84%	"
180°—187°	37,18%	"
187°—195°	37,50%	"
195°—200°	35,60%	"
200°—207°	29,20%	"
207°—215°	34,24%	"
215°—225°	41,93%	"
225°—235°	34,09%	"
235°—250°	43,22%	"

also im Mittel 36,16% Nitroprodukte. Gewöhnliches Petroleum (rumänischer Herkunft) derselben Operation unterworfen, gibt im Mittel 19% Nitroprodukte. Diese Nitroprodukte haben eine orangerote bis dunkelrote Farbe, die der hochsiedenden Fraktionen sind fest, halb fest und krystallisieren zum Teil. Die Dickflüssigkeit nimmt aber mit dem Siedepunkt immer und immer ab, so dass die Nitroprodukte der niedrig siedenden Fraktionen flüssig sind.

Der Geruch derselben ist ein aromatisch angenehmer.

Sie lösen sich in Alkohol, Benzol, Toluol, Xylol und anderen organischen Lösungsmitteln auf und scheiden sich nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wieder in die ursprüngliche Form ab. Löst man diese Nitroprodukte in irgend einem Lösungsmittel auf und streckt sodann diese Lösung auf einer Platte, so verbleibt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein gegen äussere atmosphärische Einflüsse beständiger Lack.

Solche Nitroprodukte, deren Natur bis jetzt noch nicht bekannt ist, wurden auch aus dem Petroleum selbst von Herrn Dr. EDELEANU und auch von mir im Laboratorium von Prof. SCHULTZ hergestellt. Sollten die Beobachtungen, die Herr Dr. EDELEANU gemacht hat, manche technische Anwendungen zulassen, so könnten auch obige Destillate, die eine verhältnismässig hohe Ausbeute an Nitroprodukten liefern, von Bedeutung werden.

Der von der Nitriersäure unangegriffen gebliebene Teil enthält bloss Petroleumkohlenwasserstoffe und gleicht dem Petroleum vollkommen.

Voruntersuchung desjenigen Teiles der Abfall-lauge, welcher mit Wasserdampf nicht flüchtig ist.

Das ganze Material wurde verseift und aus der so gewonnenen Seife die Säuren mit verd. Schwefelsäure abgeschieden. In der alkalischen Lösung wurden durch verd. Schwefelsäure Reste von phenolartigen Verbindungen abgeschieden, der grösste Teil derselben ist in den früheren alkalischen Lösungen enthalten. Die abgeschiedenen Säuren wurden nach dem Behandeln mit Wasserdampf und Auswaschen mit heissem Wasser bzw. Abstumpfen der Säuren mit 5% Sodalösung bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und Trocknen derselben mit entwässertem Glaubersalz, unter Anwendung von vermindertem Druck (10 mm.) fraktioniert mit Hilfe des in Fig. abgebildeten Apparates.

Die destillierten Fraktionen sind gelblich, fast farblos und werden mit steigendem Siedepunkt immer dickflüssiger, sie fangen an, schon bei 120° (12 mm. Druck) zu sieden, und die Siedepunkte steigen allmählich bis gegen 230° . Während der ganzen Destillation blieb der Druck konstant und eine Zersetzung der Öle schien nicht stattzufinden, da sie sehr regelmässig, ohne Entwicklung von Dämpfen vor sich ging. Nach nochmaliger Rektifikation zeigten die einzelnen Fraktionen, die ersteren nur zum Teil folgende Eigenschaften. Sie lösen metallisches Natrium und Kalium auf unter Bildung der betreffenden Salze, welche amorphe, seifenartige Konsistenz haben. Ebenso liefern sie mit gepulvertem Calcium, bezw. Bariumcarbonat etc., amorphe feste, Calcium, bezw. Barium—etc.—Salze.

Mit Alkohol und Schwefelsäure bezw. gasförmiger Salzsäure bilden sie Aester, welche zur Abscheidung der chemisch reinen Säuren dienen können. Mit Phosphorpentachlorid reagieren sie unter Bildung von Säurechloriden. Bemerkenswert ist noch, dass diese Destillate Pikrinsäure unter orangeroter Farbe auflösen und Pikrate in beträchtlicher Menge ausfallen lassen.

Bei der Analyse von 3 Fraktionen ergaben sich folgende Werte:

Fraktion 160° — 165°	{	C = 83,68%
		H ₂ = 9,69% — 93,37%
Fraktion 165° — 170°	{	C = 75,04%
		H ₂ = 13,77% — 88,81%
Fraktion 175° — 180°	{	C = 74,24
		H ₂ = 13,18% — 87,42%
Fraktion 180° — 185°	{	C = 71,81%
		H ₂ = 12,30% — 84,11%

Es ist aus den qualitativen Reaktionen und Analysen dieser 4 Fraktionen ersichtlich, dass wir mit säureartigen Verbindungen zu tun haben, deren Konstitution ich bis jetzt noch nicht habe feststellen können.

C—ist ein Kohlensäure-Entwicklungsapparat. Das Einleiten der Kohlensäure während der Destillation hat den doppelten Zweck : einmal die lästigen Siedeverzüge zu vermeiden, zweitens die Öle vor Oxydation zu schützen.

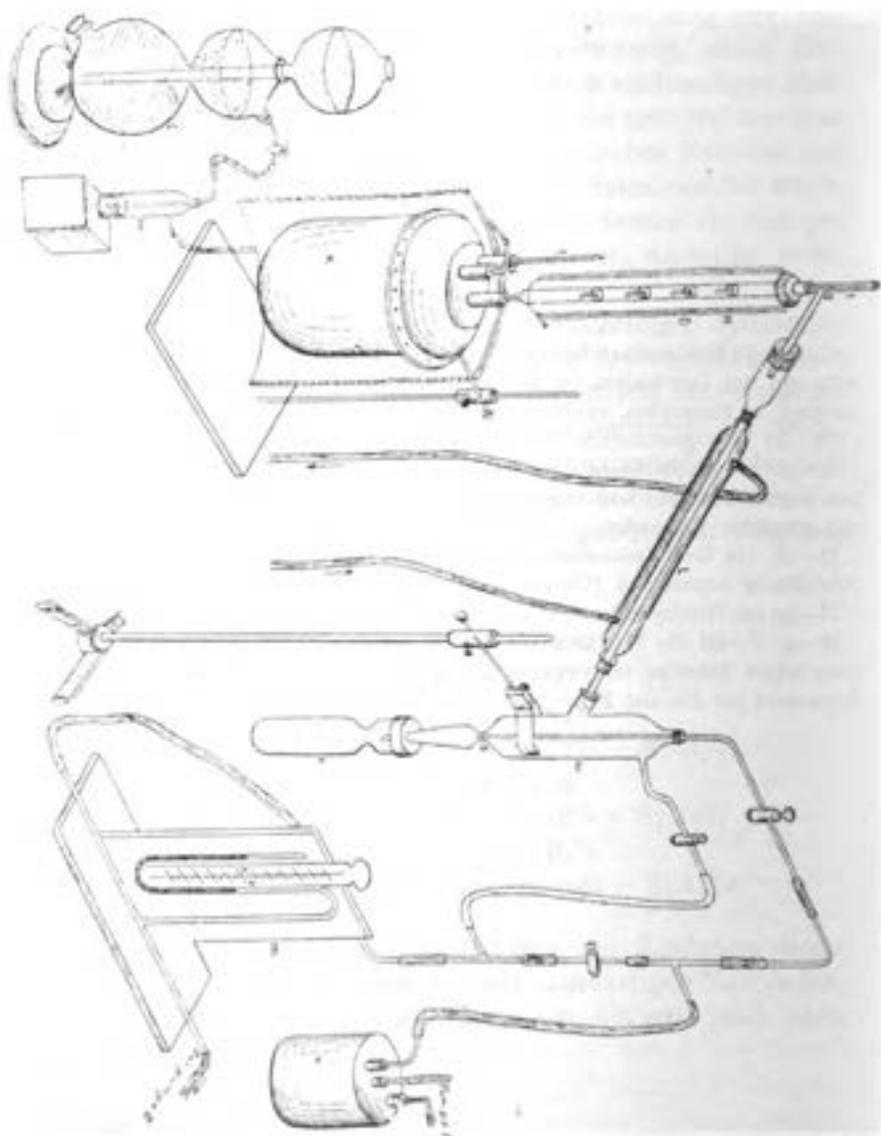
W—ist eine gewöhnliche Waschflasche mit konz. Schwefelsäure gefüllt.

K—ist ein Kupferkessel, welcher ungefähr 800 cem Öl fasst und welcher aus einem Unterteil und einem Helm besteht, beide durch einem Flantsehring mit einander verbunden.

D—ist ein Destillationsaufsatz nach dem Prinzip der JOUNG und THOMAS Anordnung konstruiert. (Chem. News. 1895 No 1846. Bd. 71, S. 177).

H—ist ein Hohlzylinder, mit dem Aufsatzrohre durch zwei Korke verbunden.

M—u. V—ist die MAYER'sche Vorlage mit dem Schiff, wodurch ein kontinuierliches Arbeiten im Vakuum möglich ist. Die weitere Anordnung dieses Apparates ist aus der Figur ohne weiteres verständlich.



HYDROCARBURES

EXTRAITS DES GOUDRONS ACIDES DU PÉTROLE

PAR

L. EDELEANU et G. GANE.

Par le raffinage des dérivés du pétrole on obtient de grandes quantités de goudrons acides, qui, jusqu'à présent, non seulement n'ont pas trouvé d'emploi avantageux, mais, par leur accumulation, deviennent encore préjudiciables aux raffineries. Aussi beaucoup de chimistes ont-ils donné à ces goudrons acides une attention toute particulière pour leur trouver une utilisation quelconque.

Pour réussir dans cette direction l'étude minutieuse des réactions chimiques par lesquelles on obtient ces goudrons, est certainement la meilleure voie à suivre.

On sait, en effet, qu'en traitant les distillés du pétrole par l'acide sulfurique il se produit une réaction complexe qui se manifeste dans des directions différentes:

1) Par la formation d'acides sulfoniques; 2) par la polymérisation; 3) par une oxydation suivie d'un dégagement de bioxyde de soufre et 4) par une destruction des hydrocarbures, quand l'action de l'acide sulfurique est très énergique et spontanée.

Selon la concentration de l'acide sulfurique et selon la température à laquelle on opère, c'est l'une ou l'autre de ces réactions qui prédomine.

Nous nous proposons ici d'étudier cette action de l'acide sulfurique sur les distillés des lampants du pétrole de Buştenari et surtout de poursuivre la réaction qui se produit quand on traite les distillés avec de plus grandes quantités d'acide sulfurique, à des températures plus élevées variant entre 70° et 100° C.

Dans ce but on a traité les distillés, représentant des frac-

tions de $\frac{1}{10}$ en volume du lampant de Buştenari, avec 12% d'acide sulfurique fumant, à la température de 80° C.

Le goudron acide, obtenu dans ces conditions, a des propriétés bien différentes de celui qu'on obtient d'ordinaire en raffinant les lampants avec de petites quantités d'acide sulfurique à la température ordinaire.

Dans ce dernier cas le goudron est formé, pour la plupart, de produits de polymérisation et de matières à caractères résineux, qui, par le lavage à l'eau, peuvent être complètement séparés de l'acide sulfurique, tandis que dans le premier cas le goudron est formé, pour la plupart, d'acides sulfoniques qui se dissolvent complètement dans l'eau. Ici l'acide sulfurique entre en combinaison chimique et on ne peut le séparer des hydrocarbures que par une décomposition des acides sulfoniques.

Dans le tableau ci-joint (tableau I) on a noté le poids spécifique des fractions avant et après leur traitement à l'acide sulfurique, ainsi que les pertes pour cent en volume et en poids.

D'après ces données on observe une décroissance du poids spécifique des fractions, après les avoir traitées à l'acide sulfurique.

Les pertes, comme on le voit, varient entre 6,83% et 10,96% en poids pour les fractions du distillé.

Pour le lampant formé des fractions 1—10 la perte pour % en poids est de 7,53.

La plus grande partie des produits représentant ces pertes se trouve dans le goudron avec les acides sulfoniques et une petite partie seulement est le résultat de l'oxydation qui se produit durant la réaction et qui se manifeste par un dégagement continu de bioxyde de soufre.

L'acide sulfurique n'entre pas tout entier en réaction et la partie d'acide sulfurique non combinée se trouve elle aussi dans le goudron mêlée aux produits d'oxydation et aux acides sulfoniques des hydrocarbures.

Pour nous rendre compte de la nature des hydrocarbures qui ont donné naissance aux acides sulfoniques, nous avons décomposé les goudrons par une distillation à vapeurs surchauffées et nous avons examiné ensuite les produits de la distillation. Au moyen de cette distillation les acides sulfoniques se décomposent en acide sulfurique et en hydrocarbures; on régénère ainsi les hydrocarbures primitifs.

Dans le tableau ci-joint (tableau II), on voit les quantités

TABLEAU I.

Fraction	Produit distillé Température de distillation	Poids spécifique à 15° C			Pertes % des fractions	
		Avant	Après	Différence	en volume	en poids
		Le traitement à l'acide sulfurique				
1	128° — 153°	0,7780	0,7735	0,0045	7,13	8,09
2	153° — 161°	0,7835	0,7770	0,0065	7,75	8,55
3	161° — 167°	0,7888	0,7815	0,0073	6,23	6,83
4	167° — 174°	0,7950	0,7875	0,0075	8,32	9,30
5	174° — 185°	0,8028	0,7945	0,0083	7,75	8,87
6	185° — 197°	0,8122	0,8025	0,0097	8,20	9,14
7	197° — 216°	0,8245	0,8160	0,0075	8,80	9,72
8	216° — 234°	0,8450	0,8335	0,0095	9,91	10,96
9	234° — 258°	0,8640	0,8545	0,0095	8,00	8,87
10	258° — 292°	0,8835	0,8750	0,0075	8,20	9,33
	Lampant 1 — 10	0,8190	0,8095	0,0095	7,61	7,53

TABLEAU II.

Fraction	Produit distillé Température de distillation C°	Poids spécifique à 15° C			Rendement % des hydro- carbures aromatiques			
		Des frac- tions distillées	Des hydro- carbu- res obtenus	Diffé- rence	Par rapport au distillé		Par rapport aux pertes du distillé	
					en volume	en poids	en volume	en poids
1	128 — 153	0,7780	0,8680	0,0900	4,29	4,73	60,0	58,6
2	153 — 161	0,7835	0,8730	0,0895	4,45	4,90	57,5	58,0
3	161 — 167	0,7888	0,8755	0,0867	4,75	5,27	75,9	77,1
4	167 — 174	0,7950	0,8760	0,0810	4,62	5,10	55,3	54,9
5	174 — 185	0,8028	0,8810	0,0782	5,54	6,09	71,9	68,6
6	185 — 197	0,8122	0,8900	0,0778	7,17	7,86	87,0	86,0
7	197 — 216	0,8245	0,9020	0,0775	4,67	5,12	53,0	52,6
8	216 — 234	0,8450	0,9150	0,0900	3,45	3,81	34,8	34,7
9	234 — 258	0,8640	0,9610	0,0970	1,86	2,09	22,9	23,5
10	258 — 292	0,8835	0,9690	0,0855	0,90	1,09	11,5	10,6
			Moyenne . . .		4,18	4,61	53,2	52,5

d'hydrocarbures obtenus, qui représentent en moyenne 4,6% par rapport au distillé lampant et 52,5% par rapport au pertes du distillé.

En poursuivant la marche de la réaction dans les différentes fractions on constate que la décomposition des acides sulfoniques en acide sulfurique et en hydrocarbures se fait plus complètement dans les fractions inférieures que dans les supérieures; pour celles-ci, la décomposition est beaucoup plus avancée, ce que l'on constate par un dégagement plus grand de bioxyde de soufre, ainsi que par la formation d'un résidu abondant de carbone.

Dans le tableau II, on voit que tandis que pour les fractions V et VI on obtient des hydrocarbures variant entre 70% et 86%, pour les fractions IX et X on n'obtient plus que 2% et 10,6%.

Sur ce même tableau (II) on voit que les hydrocarbures ainsi obtenus ont un poids spécifique beaucoup plus grand que le poids spécifique des fractions correspondantes avant qu'elles aient été traitées à l'acide sulfurique. Ainsi, tandis que la première fraction, qui n'a pas été traitée à l'acide sulfurique, a un poids spécifique de 0,7788, l'hydrocarbure provenant du goudron par distillation à vapeurs surchauffées a une densité de 0,8680; le même fait se remarque dans les fractions suivantes.

Pour nous rendre compte de la constitution de ces hydrocarbures, nous avons cherché à les séparer préalablement par une distillation fractionnée, en les distillant d'abord de 20° en 20°, ensuite de 10° en 10° et enfin de 5° en 5°, en répétant plusieurs fois cette dernière distillation.

On a obtenu ainsi 30 fractions.

Il va de soi que par une distillation fractionnée on ne peut arriver à obtenir des hydrocarbures à l'état tout à fait pur.

Par cette opération nous n'avons d'autre but que de restreindre autant que possible les corps constituant chaque fraction.

Pour caractériser chacun d'eux à part, nous avons étudié leurs propriétés physiques, ainsi que leurs dérivés obtenus par les réactions chimiques.

Dans le tableau suivant (tableau III) nous avons noté la température de distillation, le poids spécifique, la différence des poids spécifiques, les indices de réfraction, la réfraction spécifique ainsi que l'analyse élémentaire de quelques fractions.

TABLEAU III.

Fraction	Température de distillation C°	Poids Spécifique à 15° C.	Dif. du poids sp.	n à 27° C.	$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	Combustion	
						% C	% H
1	137 — 143	0,8573		1,4880	0,3394	90,76	9,20
2	143 — 145	0,8630	+ 0,0055	1,4914	0,3388	89,97	9,81
3	145 — 150	0,8650	+ 0,0020	1,4923	0,3389	89,20	10,31
4	150 — 155	0,8655	+ 0,0005	1,4934	0,3390	90,63	9,26
5	155 — 160	0,8690	+ 0,0035	1,4945	0,3385	90,26	9,86
6	160 — 165	0,8700	+ 0,0010	1,4955	0,3385	90,00	10,21
7	165 — 170	0,8730	+ 0,0030	1,4966	0,3381	89,10	10,50
8	170 — 175	0,8745	+ 0,0015	1,4977	0,3380	89,30	10,59
9	175 — 180	0,8765	+ 0,0020	1,4988	0,3377	89,31	10,57
10	180 — 185	0,8780	+ 0,0015	1,4998	0,3378	89,25	10,64
11	185 — 190	0,8810	+ 0,0030	1,5009	0,3380	—	—
12	190 — 195	0,8835	+ 0,0025	1,5030	0,3374	89,04	11,09
13	195 — 200	0,8935	+ 0,0100	1,5073	0,3359	—	—
14	200 — 205	0,8990	+ 0,0055	1,5116	0,3361	89,51	10,60
15	205 — 210	0,9120	+ 0,0130	1,5202	0,3361	—	—
16	210 — 215	0,9215	+ 0,0095	1,5266	0,3357	89,60	10,20
17	215 — 220	0,9330	+ 0,0115	1,5363	0,3370	—	—
18	220 — 225	0,9430	+ 0,0100	1,5367	0,3334	—	—
19	225 — 230	0,9505	+ 0,0075	1,5502	0,3376	—	—
20	230 — 235	0,9570	+ 0,0065	1,5567	0,3385	91,09	8,87
21	235 — 240	0,9660	+ 0,0090	1,5631	0,3387	—	—
22	240 — 245	0,9725	+ 0,0065	1,5685	0,3389	—	—
23	245 — 250	0,9765	+ 0,0045	1,5738	0,3400	92,07	8,58
24	250 — 255	0,9790	+ 0,0035	1,5760	0,3396	—	—
25	255 — 260	0,9800	+ 0,0010	1,5770	0,3406	91,31	8,84
26	260 — 265	0,9810	+ 0,0010	1,5770	0,3409	—	—
27	265 — 270	0,9810	+ 0,0000	1,5781	0,3405	—	—
28	270 — 275	0,9820	+ 0,0010	1,5749	0,3386	—	—
29	275 — 280	0,9810	+ 0,0010	1,5749	0,3389	—	—
30	280 — 285	0,9780	+ 0,0030	1,5663	0,3322	—	—

Dans ce tableau on observe une augmentation continue des densités d'une fraction à l'autre. Dans les premières fractions l'augmentation est moindre, dans les fractions moyennes elle est plus grande pour redevenir plus petite dans les fractions supérieures. Aux deux dernières fractions on observe même une décroissance de la densité, provenant de la décomposition des hydrocarbures (cracking).

On voit encore dans ce tableau les résultats obtenus en déterminant les indices de réfraction avec l'appareil de FÉRY.

D'après ces résultats, on observe que les indices de réfraction augmentent très peu dans les premières fractions, plus rapidement dans les moyennes et très peu de rebief dans les dernières.

Dans ces dernières fractions, on observe aussi une décroissance de n , de même qu'on a observé une décroissance de la densité.

Pour nous rendre compte s'il existe ou non une homogénéité entre ces 30 fractions, nous avons calculé R , c'est-à-dire la réfraction spécifique des fractions, d'après la formule de LORNZ et LORENTZ :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

en cherchant ainsi à établir, d'après la densité et les indices de réfraction, une donnée physique constante.

La réfraction spécifique ainsi trouvée est une constante (moyenne 0,337); ce n'est qu'aux fractions supérieures qu'on observe une petite augmentation de R .

Dans les deux dernières colonnes (tableau III) sont notés les résultats des analyses élémentaires de quelques fractions.

Dans les premières fractions nous observons le même rapport entre le carbone et l'hydrogène et en même temps une décroissance du carbone et une augmentation de l'hydrogène. Dans les fractions supérieures au contraire, il y a une augmentation pour cent du carbone et une décroissance correspondante de l'hydrogène.

Les dernières données nous autorisent à conclure que les hydrocarbures de ces fractions ont une constitution analogue.

Ainsi on observe: 1) que la réfraction spécifique (R) est une constante, et 2) que les résultats des analyses élémentaires nous donnent le même rapport entre le carbone et l'hydrogène.

Ces dernières données prouvent que les premières fractions contiennent des hydrocarbures de la série C_nH_{2n-4} .

On voit dans le tableau IV les données pour cent du carbone et de l'hydrogène obtenues par l'analyse, par rapport aux données calculées d'après la formule.

Ainsi, pour la fraction contenant le xylène (fractions I et II), nous avons trouvé 93,75% C, et 9,20% H, tandis que le calcul théorique exige 90,58% C et 9,42% H.

On voit de même, d'après ce tableau, que les hydrocarbures des fractions supérieures sont des séries C_nH_{2n-6} et C_nH_{2n-10} . Ces hydrocarbures $C_{11}H_{12}$ et $C_{12}H_{14}$ ont été isolés aussi du pétrole de Bacou par MARKOWNIKOW.

La température d'ébullition, ainsi que la densité des hydrocarbures trouvés par MARKOWNIKOW, correspondent absolument à celles que nous avons trouvées et notées dans le tableau III pour les dernières fractions (fractions 24 et 25).⁽¹⁾

En calculant, à l'appui des données trouvées pour R (tableau III) la réfraction moléculaire des fractions, d'après la formule

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

nous sommes arrivés au même résultat, c'est-à-dire que MR calculé pour les hydrocarbures notés dans le tableau IV correspond à MR trouvé pour les mêmes hydrocarbures. Ainsi pour les fractions contenant le xylène nous avons

MR=35,64 calculé et

MR=35,91 obtenu par observation directe.

D'après cet exposé, on voit que les hydrocarbures obtenus par la distillation des goudrons acides avec des vapeurs surchauffées sont des hydrocarbures aromatiques, que les premiers hydrocarbures jusqu'à 210°—215° sont de la série C_nH_{2n-6} , que ceux jusqu'à 245°—250° sont de la série C_nH_{2n-10} , et ceux au-dessus de 250° de la série C_nH_{2n-10} .

Pour établir exactement la constitution de chacun des hydrocarbures composants, il est nécessaire de préparer les dérivés dont les propriétés permettent leur isolement à l'état de corps chimiques purs.

Pour cela nous avons employé trois sortes de réaction: 1) préparation des sels de baryum et de soude des acides sulfoni-

(1) MARKOWNIKOW. *Liebig's Annalen*. T. 234 (1886).

TABLEAU IV.

No.	Fraction distillant entre les limites de température	Hydrocarbures aromatiques			Composition élémentaire				Réfraction mo- licolaire	
		Série	Formule	Nom	Calculée		Observée par analyse		MR calculé	MR observé
					% C	% H	% C	% H		
1	137° — 143°	C ₈ H ₁₀ -4	C ₈ H ₁₀	Xylène	90,58	9,42	90,26	9,70	35,64	35,91
2	160° — 165°		C ₉ H ₁₂	Méthylène	90,00	10,00	90,06	10,21	40,25	40,59
3	170° — 175°		C ₉ H ₁₂	Pseudocumène						
4	180° — 185°		C ₁₀ H ₁₄	Cymène	89,56	10,44	89,25	10,64	44,85	45,15
5	200° — 205°		C ₁₀ H ₁₄		89,19	10,81	89,51	10,60	49,25	49,29
6	205° — 210°		C ₁₁ H ₁₆		88,90	11,10	—	—	54,06	54,45
7	230° — 235°	C ₁₁ H ₁₆ -4	C ₉ H ₁₆		91,53	8,47	91,09	8,87	38,14	39,52
8	250° — 255°	C ₁₁ H ₁₆ -10	C ₁₁ H ₁₆		91,67	8,33				
9	255° — 260°	C ₁₁ H ₁₆ -10	C ₁₂ H ₁₈		91,14	8,86	91,31	8,84	48,66	48,96

ques; 2) préparation des dérivés nitriques; 3) préparation des dérivés chlorosulfoniques et transformation de ceux-ci en sulfamides, qui cristallisent facilement.

Les produits de nitrification obtenus en traitant les fractions avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique (1 : 4) sont pour les premières fractions solides, pour les fractions moyennes semi-liquides et semi-solides.

Les produits nitriques des fractions supérieures sont caractérisés par ce fait que, bien que solides, ils ont des propriétés visqueuses, ils s'étendent et prennent la forme du vase qui les contient, mais dans un délai plus long, leur coefficient d'écoulement étant très petit.

Ces derniers produits sont absolument identiques aux produits nitriques extraits par l'un de nous des fractions supérieures de distillation du pétrole brut en les nitrifiant (1).

En ce qui concerne leur solubilité, les produits nitriques des premières fractions se dissolvent en partie dans l'alcool et en partie dans l'acide acétique; le produit liquide des fractions moyennes se dissout complètement dans l'alcool et le produit solide dans l'alcool chaud ou l'acide acétique. Les produits nitriques des dernières fractions se dissolvent presque complètement dans l'alcool chaud.

Les dérivés chlorosulfoniques des premières fractions sont solides, mais, à partir de la IV^{ème} fraction, ils deviennent visqueux. A cause des réactions secondaires ils ont une couleur foncée et une odeur caractéristique. Ils se dissolvent dans l'alcool, l'éther de benzine ou le benzol. Tous ces dérivés chlorosulfoniques, mélangés au diméthylaniline et chauffés, forment un colorant bleu soluble dans l'acide sulfurique et, après réprécipitation par dilution de l'acide sulfurique, ils se présentent comme une poudre violette soluble dans l'alcool, en donnant des solutions dont la couleur varie entre le bleu-violet et le rouge foncé.

Les corps que l'on a séparés par la recristallisation des dérivés nitriques sont:

1. Des fractions 137°—143°, 143°—145° et 165°—170°:
le trinitro-métaxylène $C_8H_7(NO_2)_3$ avec point de fusion 182°—183°
l'azote trouvé 14,24%,
l'azote calculé 14,42%.

(1) Dr. L. EDELEANU. L'utilisation des dérivés nitriques obtenus du pétrole. (Liège, 2-me Congrès du pétrole).

2. De la fraction $165^{\circ} - 170^{\circ}$:

a) un dérivé nitrique avec point de fusion $137^{\circ} - 139^{\circ}$ qui correspondrait à 2, 3, 6, trinitro-xylène (P. F. 137°);

b) un dérivé nitrique avec point de fusion $179^{\circ} - 181^{\circ}$, qui correspondrait à un dinitro-dérivé du pseudo-cumène (P. F. : $180^{\circ} - 181^{\circ}$);

c) un dérivé nitrique avec point de fusion $154^{\circ} - 155^{\circ}$.

3. Des fractions $170^{\circ} - 175^{\circ}$ et $175^{\circ} - 180^{\circ}$ un dérivé nitrique avec point de fusion $173^{\circ} - 174^{\circ}$.

4. De la fraction $170^{\circ} - 175^{\circ}$, un dérivé nitrique avec point de fusion $176^{\circ} - 178^{\circ}$.

Des dérivés chlorosulfoniques on a obtenu par leur transformation en sulfo-amides les corps suivants avec un point de fusion fixe:

1. Des premières fractions $137^{\circ} - 143^{\circ}$, $143^{\circ} - 145^{\circ}$ et $145^{\circ} - 150^{\circ}$, le disulfoamide m-xylène $C_8H_8(SO_2NH_2)_2$, avec un point de fusion 249° ,

l'azote trouvé $10,63\%$ pour la I-ère fraction et

" " $10,79\%$ pour les fractions II et III.

" c lui-ci $10,60\%$

soufre trouvé $24,26\%$

" calculé $24,23\%$.

2. De la fraction $150^{\circ} - 155^{\circ}$ un dérivé sulfo-amide avec point de fusion 242° ,

azote trouvé $10,84\%$

" calculé $10,10\%$ pour $C_9H_{10}(SO_2NH_2)_2$.

3. De la fraction $155^{\circ} - 160^{\circ}$ une sulfo-amide avec point de fusion 233° ,

azote trouvé $10,67\%$.

4. De la fraction $160^{\circ} - 165^{\circ}$ une sulfo-amide avec point de fusion 222° ,

Azote trouvé $11,26\%$.

" calculé $11,76\%$ pour $C_9H_8(SO_2NH_2)_2$.

" " $11,29\%$ pour $C_{10}H_{11}(SO_2NH_2)_2$.

5. De la fraction $165^{\circ} - 170^{\circ}$ une sulfo-amide avec point de fusion 228° .

6. De la fraction $170^{\circ} - 175^{\circ}$ une sulfo-amide avec point de fusion 274° .

Ces recherches sont à continuer.

THE DISTILLATION, CRACKING, AND GASIFICATION OF PETROLEUM HYDROCARBONS

BY

PAUL DVORKOVITZ

Though the title of my paper is „The distillation, cracking, and gasification of petroleum hydrocarbons“ it might perhaps be altered with advantage to a more general one, the influence of heat upon petroleum hydrocarbons. Every investigator who has had to treat petroleum either in the laboratory or at works, knows that the greatest difficulty which has to be met with is that of separating the various constituents of petroleum by means of heat. Petroleum represents a mixture of various hydrocarbons which in their physical and chemical aspect closely resemble each other, and the separation of these hydrocarbons by means of distillation is not so easy as is the separation of a mixture of such chemical compounds whose physical and chemical nature are each widely different.

Moreover, in the distillation of petroleum generally, we find that besides the separating of such compounds as are already in existence, a new combination of hydrocarbons is formed owing to the fact that under the influence of heat, decomposition, or rather splitting of the existing hydrocarbons takes place, when new combinations are formed, and these considerably interfere with the aims of the investigator to define the properties of the original mixture of hydrocarbons.

To more clearly illustrate what I mean, I may here relate an experience I had in 1884 in preparing at the refinery I then managed at Baku, certain petroleum fractions which had to be investigated in the laboratory at the Moscow University. For that purpose I separated ten barrels of distillate at the works,

these distillates boiling between 127° and 135° C. These ten barrels were forwarded to the University of Moscow as the crude material for investigation, and of this crude material after months and months of distillation — we had 85 distillations — we were able to obtain something like about eight litres of a hydrocarbon with a permanent boiling point of between 125° and 127° C. At each distillation we had always a large quantity of hydrocarbons boiling below and above the respective boiling points at which the distillates had been collected, and this has undoubtedly been experienced by other investigators of petroleum hydrocarbons—that by the application of heat we do not only achieve the separation of the original hydrocarbons, but at the same time a constant interchange of molecules takes place, and new combinations are formed.

This fact led Prof. KHARITCHKOW to investigate the original nature of the various constituents of the petroleum oils not by means of distillation but by means of various solvents, and in this way he has been able to carry out his very interesting comparisons between Russian petroleum oils from the various producing districts, and he has come to conclusions which could not have been arrived at had he had recourse to the ordinary way of separating the hydrocarbons by means of heat.

* * *

Although the application of heat for the scientific investigation of the character of the original constituents of the various petroleum hydrocarbons is not a reliable medium, yet from the technical and commercial point of view, the application of heat still represents the best way of achieving results, and, if I may say so, even from a scientific point of view, the application of heat has a far wider interest if not in deciding the original character of the oil, then undoubtedly it is of the greatest interest in regard to the transformations which take place under the influence of heat when the original hydrocarbons are changed into a series of compounds which entirely differ in their physical and chemical character.

In my opinion, the application of heat can well be divided into three stages: (1) heating the hydrocarbons up to their boiling points; (2) above their boiling points; and (3) heating up to the point of gasification. The first of these three stages is a very

complicated one. The boiling point is the temperature at which the expansive force of heat becomes equal to the pressure of the air and at which the phenomena of boiling invariably appears. Now as I have said, petroleum hydrocarbons represent a mixture of compounds very similar in their physical and chemical character, and the temperature of their boiling points depends entirely upon the variety of the various compounds which constitute the mixture under investigations.

It is a fact that if two compounds of different boiling points are submitted to distillation, we find that the least volatile commences to distill below its boiling point, this being due to the fact that all volatile bodies evaporate below their boiling points and this takes place with greater facility the higher the tension of the vapour, and the quicker the surrounding atmosphere is changed. The vapour of the lower boiling points carries that of the less volatile substances with it, and passing through the mixture and being quickly condensed, a new atmosphere is being constantly formed.

On this principle some few years ago the well-known investigator—Mr. V. RAGOSINE—patented an apparatus for distilling heavy petroleum oils by means of petroleum spirit vapour. The author has thus described the influence of benzine in distilling the heavy oils:—“superheated vapour of benzine being of high elasticity, entering the still filled with a substance boiling at a temperature much above the boiling point of benzine naturally produces the same effect as superheated steam. Entering a body of allied composition and saturating the same, it not only considerably lowers the boiling point of it, but, so to say, extracts the individual hydrocarbons composing the mineral oil. It has been proved beyond doubt that distillation proceeds at lower temperature with benzine than when carried on in the ordinary way or with steam. By applying benzine to the distillation of mineral oils, the oils boiling at the highest temperatures, and mineral grease were obtained, a feat not obtainable by the steam method”.

The practical application of heat for the purpose of separating petroleum hydrocarbons at their boiling points without bringing into being the formation of hydrocarbons of a different series, which means the transformation of the original petroleum hydrocarbons into something else, has been carried out in various ways, and the application of various methods and apparatus has

been chiefly dependant upon the variety of products which it has been necessary to separate from the mixtures, and character of the original petroleum oils which it has been required to treat.

The systems used for separating these hydrocarbons, can be divided into two main groups: 1) periodical distillation, 2) continuous distillation. I need not describe the numerous apparatus used for the carrying out of periodical distillations, but might here mention that the two methods chiefly followed are the distilling off or re-distilling of the lightest hydrocarbons or petroleum spirit by means of steam, and the heavier ones with or without steam. With regard to the continuous distillation, there is a larger variety of apparatus used. The first practical system of continuous distillation was introduced by Messrs NOBEL BROS at Baku about the year 1882, although Prof. MENDELEEV had the year before introduced a continuous process of distillation at Moscow at the refinery of Messrs GOUBONINE. So far as I know, however, this system was never widely adopted, but on the other hand, Messrs NOBEL's system of continuous distillation was so applicable to the heavy nature of the Russian oils, that it found general adoption and to-day there is scarcely a refinery in Baku which does not treat its oils by this system.

. . .

The reason for the success of this system of continuous distillation lies chiefly in the character of the oil, for the Russian crude oil does not produce more than 35 per cent of light oils, and thus by means of the periodical system the necessity arose of heating up the 100 per cent of the oil in order to obtain 30 to 35 per cent of products, and then it was necessary in addition to make special arrangements for the purpose of cooling down the residuals before they have been drawn off, and thus there arose loss of time and money to a very large extent. At the same time, the products obtained by the periodical system were to some extent cracked, and so Russian oil for a long time could not be satisfactorily used for burning in lamps even in Russia. With the continuous system, however, the Russian refiners have been able to work at a much lower temperature, the separation of the fractions has been complete, and the quality of the oil improved to such an extent that now, as you all know, Russian oil occupies a leading position in the world's markets.

Although the continuous system of distillation was introduced in the early eighties, yet application of the same has been restricted to the separation of the light oils only. So far as I know, the application of the system for lubricating oils was first introduced by myself in England where, I established works for the purpose of manufacturing lubricating oils from Russian residuals. Since then this continuous system of distillation for heavy oils has been introduced in most of the lubricating oil refineries in Baku. But even now the system is only used for the purpose of removing a certain portion of the lubricating oils, for the heavy

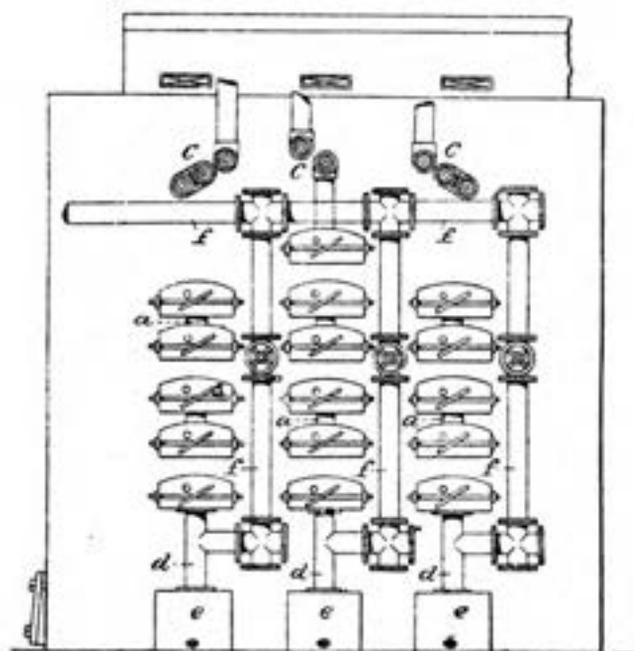


Fig. 1.

cylinder oils are still left in the residuals, and again it cannot be used for very heavy oils especially those which contain water i. e. heavy oils like those of Novorossisk crude where the specific gravity is about 0.935, the Hannover oils, those from Mexico, and many other oils, where the specific gravity ranges from 0.930 to 0.950. When the crude oil is mixed with water, then the separation presents considerable difficulty.

Some years ago I had to design an apparatus for the purpose of distilling the heavy crude oil of Novorossisk which contained from 25 to 30 per cent of water. The system which I adopted for that purpose was to force the oil through a series of pipes heated up to the required temperature, in the form of a spray into separators, and in that separator superheated steam was introduced, which carried off the oil and water vapours to the condensers, and pitch which hardened on becoming cool continuously runs out from the separators. The condensed distillates were then submitted to ordinary periodical or continuous distillation and separated into the variety of products required. This system is so far different from NOBEL's system in that it requires only one still for the purpose of separating all the vapourisable products from the pitch which, under ordinary circumstances cannot be removed without undergoing a certain amount of cracking.

A similar claim for removing the heavy hydrocarbons without cracking has been made as I have said before, by Mr. RAGOSINE but so far as I know, neither of these methods have found wide adoption.

Now the cracking of the oils, as is known, is due to the fact observed in the sixties by one American refiner, that a certain fraction of the oil comes into contact with a superheated surface higher than its own boiling point. As a result of this contact, splitting or cracking takes place, and generally oils of a lighter specific gravity are formed.

To illustrate this I carried out a number of experiments with various refined oils. I submitted the respective oils to boiling in an ordinary distilling flask connected with a reversed condenser, thus the vapours formed condensed into a liquid and fell back again into the flask coming into contact with a superheated surface, the temperature of which is above the boiling point of the condensed vapours.

The analysis of the oils used for the experiments are as follows.—

ORIGIN	Sp. Gr.	Boil. Point	FRACTIONAL DISTILLATION					
			Upto 150° C.		Upto 250° C.		Above 250° C.	
			%	S. Gr.	%	S. Gr.	%	S. Gr.
American	793	118° C	2,2	748	60	783	31	817
Russian	823	98° *	6,7	780	72	816	21	856
Roumanian	823	78° *	6,5	731	72,4	818	21	800
Texas	821	110° *	8	773	87	821	5	893
Borneo	838	130° *	4,8	713	68,2	825	27	918

The above Oils were submitted to 4 hours boiling with the result that Rumanian, Texas and Borneo Oils did not change whatever, but the American and Russian refined changed as the following table shows:

American	Russian
Boiling Point 110° C	98° C.
up to 150° C. 1,6% — 0,737 s. g	8,2% — 0,779 s. g.
" " 250° C. 70% — 0,782 * * * * .	73,6% — 0,817 * *
above 250° C. 28% — 0,819 * * * * .	18% — 0,856 * *

These results clearly indicate that both those oils, especially American, under conditions where the vapours come in contact with a superheated surface the temperature of which is just above the boiling point of the respective pressures undergo an interchange of molecules whereby hydrocarbons of a similar character to the original ones are formed and this is known in practice as the cracking process. So far as I know, in a great many refineries in America this process has been introduced with considerable success.

Several apparatus for the cracking of oils are designed. But in Russia in spite of all the efforts made especially with the cracking of the Baku residuals, where some years ago it was a matter of the greatest importance to increase the percentage of burning oils from the Baku crude, no system has yet been discovered whereby a burning oil of really good quality can be obtained.

If, however, we bring petroleum vapours in contact with a superheated surface, the temperature of which is far above the boiling point of the respective vapours, a much more effective change in the character of the original hydrocarbons takes place

and new hydrocarbons are formed totally different from Petroleum and of which I shall speak later on.

I now come to the third stage of the application of heat, namely to the heating of Petroleum hydrocarbons to its gasification point, and to my mind this heating up of petroleum hydrocarbons to its gasification point is a subject of the greatest interest not only to scientific investigators but also to practical men. It is a well-known fact that at a high temperature the petroleum hydrocarbons undergo a complete change. Its physical and chemical character entirely disappears and the transformation is so complete, that when we study the products resulting from this transformation, we can scarcely conceive that the original material was Petroleum. In addition to the total range of aromatic hydrocarbons similar to those obtained from the distillation of coal tar, there is still a considerable number of other aromatic hydrocarbons which await proper investigation.

The use of petroleum hydrocarbons for the purpose of manufacturing gas, at all events in England, dates from the year 1828 when a certain Mr. TAYLOR applied oil for this purpose. There are two different systems for gasifying oil, namely for the purpose of producing oil gas pure and simple, and of this the most successful are the PIXTSCH and JUNG process by which oil is submitted to the highest temperature possible, when a complete destruction of the petroleum hydrocarbons takes place by which the gas is formed. The other system consists of heating up the respective petroleum hydrocarbons to such a temperature at which a complete transformation of petroleum hydrocarbons into aromatic hydrocarbons takes place. As the investigation of that transformation has been chiefly conducted by the University of Moscow, it was naturally those who have then been associated with the investigations who have tried to find a practical means of carrying out on a large scale the results already achieved in the laboratory. It fell to my lot, when I was able to design a method of distillation of the heavy Novorossisk crude, to also design a method for utilising the distillates obtained from the crude for the purpose of manufacturing oil gas. At that time the Cannel coal which is used in England for the purpose of enriching coal gas, was exceedingly expensive, and as a natural result, the gas companies, one and all, looked round very anxiously for a substitute which would enable them to bring

their generally very poor coal gas to the standard required by Parliament, which was sixteen candles for London and 18/25 candles in many other cities. And they anxiously sought for a substitute which would be cheap. As a result of a visit of the then chief Engineer of the Gas Light and Coke Company, Mr. TREWBY to America a system had been introduced of carburetting water gas into his company's works. This system was based on the principle of manufacturing water gas from coke and carburetting the same gas by means of petroleum spirit up to 25 candle power, and then this so called carburetted gas was used for the enriching of the ordinary coal gas.

It is going back a good many years, but at that time the sole source of petroleum spirit was America, from which place the spirit was imported into England in barrels, and naturally it came a very expensive gas enricher, the result being that the carburetted water gas plants introduced into England could not be profitably used. It occurred to me, then having obtained a heavy distillate from Novorossisk crude, to use it for the purpose of manufacturing oil gas, and to enrich the water gas with it.

Now oil gas has a candle power of from 60 to 80, and naturally this enabled the production of a much richer carburetted water gas than it had been possible to do with petroleum spirit, as petroleum spirit could only be added in a certain portion, for above that it would deposit, whereas oil gas could be added in unlimited quantities. Having received the consent of the Gas Light and Coke Company to carry out my experiments, I was able, by a consumption of 4½ gallons of heavy distillate to produce a carburetted water gas of the same candle power as could have been produced with 6½ gallons of petroleum spirit or even more, with the result that since then, the gas companies by improving their super-heaters etc., to-day in England alone consume about 40,000,000 gallons of heavy Russian and American solar oils for the purpose of enriching their gas.

In carrying out these experiments, moreover, I found that a certain quantity of tar is formed which contains 30 per cent of Benzol (C_6H_6), and this led me to the question of treating petroleum hydrocarbons in a manner by which I could ensure the maximum output of aromatic hydrocarbons from petroleum, or, if possible, the complete transformation of one into the other. For that purpose I had to design an apparatus by which

each respective group of hydrocarbons could be transformed into aromatic ones at such a temperature where the complete destruction of the petroleum hydrocarbons should be avoided as in the system of PITSCH and YOUNG. For that purpose I have constructed an apparatus embodying a series of shaped retorts placed one above the other, and I introduced the respective oils at the top retort, these gradually flowing to the bottom retort, with the result that the heaviest hydrocarbons to be gasified meet the highest temperature, and the lightest hydrocarbons meet the lowest temperature (See drawing).

The results of the experiment made with this apparatus whereby I produced more than two million cubic feet of oil gas, were as follows: 58 per cent oil gas which contained 60 per cent by volume of hydrocarbons of acetylene and benzol series, 42% of oil gas tar which contained 37 per cent of benzol and toluol, 15 per cent of aromatic hydrocarbons the character of which have not yet been investigated, and 12 per cent hard pitch. After submitting the oil gas to compression the final results were as follows:—

- 100 kg. of Solar oil Sp. Gr. 0.883 produced:
- 1,700 c. f. of Oil Gas 35/40 candle.
- 22,5 Kg. of Benzol and Toluol.
- 17,5 " Heavy uromatic hydrocarbons. 935
- 12 " Pitch.

Now these facts in my opinion undoubtedly show the possibilities of a very large industry being established, the effect of which would be to enable a considerable increase in the uses of petroleum products to be brought about. In making the experiments for the purpose of transforming petroleum hydrocarbons into aromatic series, I came across some facts which are of the greatest interest from a theoretical and in future possibly from a practical point of view. The heat which I have generally applied to the retorts has been something between 950° to 1,150° C., In cases however where I have increased the speed of the oil into the retorts or have limited the heat, the transformation has been quite different for there has been only 40 per cent of oil gas formed and 60 per cent of tar. I investigated the tar and then found that a large portion of it consisted of hydrocarbons of a terpene character, thus showing that the transformation of petroleum hydrocarbons into aromatic hydrocarbons which natu-

rally takes place by splitting up a certain amount of hydrogen and thus reducing the relative proportion of hydrogen to carbon, takes place through the stage by which hydrocarbons of a terpen

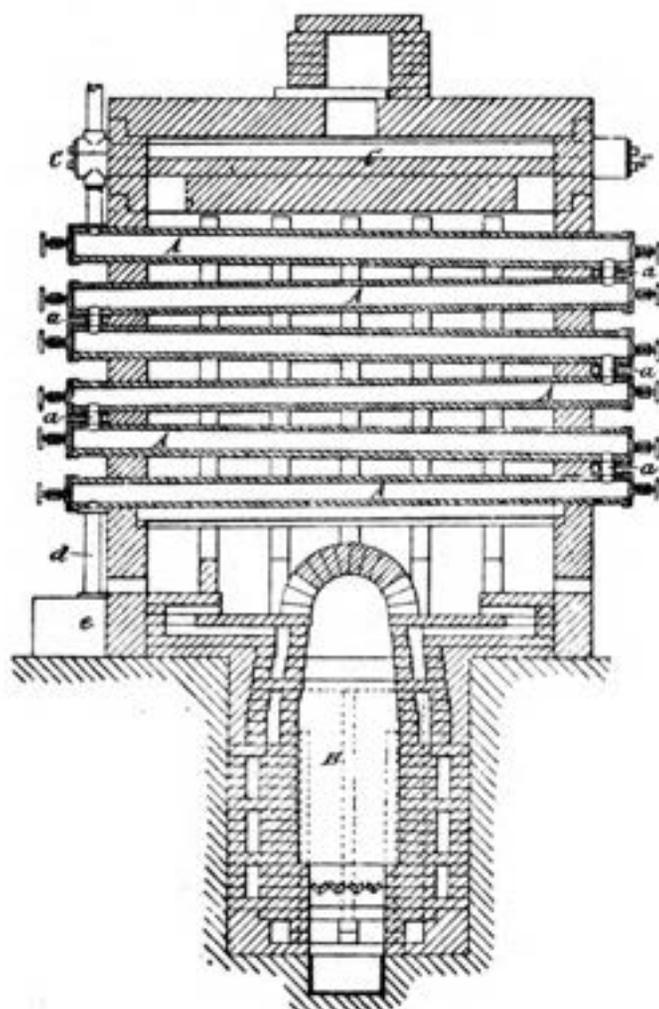


Fig. 2.

nature are formed. As is well known, the constituents of petroleum hydrocarbons are generally about 87% carbon and 14% hydrogen, but at the period when hydrocarbons of terpene series are formed, the carbon is 83.2 and the hydrogen 11.8 while fi-

nally by further splitting, a series of hydrocarbons of the benzol series is formed, which consist of 92.3 carbon and 7.7 hydrogen.

Whether there is an intermediary stage between the benzol and turpene on the one side and the turpene and petroleum hydrocarbons on the other, is a matter which yet remains to be investigated, and when this investigation is carried out, I have not the least doubt that it will result in proving that there exists other hydrocarbons of which we, as yet, know little or nothing.

I will now conclude, but I have felt that in bringing these facts before you, they will assist many investigators to pay some attention to this most interesting and at the same time important subject, while to the young investigators I would give one word of advice, and that is to carefully study these matters to which I have directed attention, for I am convinced that investigations in this respect will be of considerable benefit to the cause of science, and to the investigator should prove profitable.

NEUE METHODEN DER SCHMIERÖL-PRÜFUNG

VON

RICHARD KISSLING.

Nach den vom deutschen Verband für die Materialprüfungen der Technik aufgestellten Grundsätzen für die Prüfung von Mineralschmierölen kommen von physikalischen Untersuchungsmethoden in betracht die Bestimmung der Durchsichtigkeit, des spezifischen Gewichtes, der Konsistenz, des Flüssigkeitsgrades, des Verhaltens beim Abkühlen und des Flammpunktes.

Als chemische Methoden werden aufgeführt: die Bestimmung des Gehaltes an freier Säure, der Löslichkeit in Benzin und Benzol, Alkalium, Salzen und Naphthensäuren.

Endlich werden als ergänzende Prüfungen noch genannt: die Bestimmung des Brennpunktes, der Verdampfungs-menge, des Paraffingehaltes und die Destillations-probe.

Wie man sieht, ist die wichtigste Eigenschaft der Schmieröle, die Schmierfähigkeit, nicht Gegenstand der Prüfung, und in der Tat scheint bis jetzt keine Vorrichtung, keine einwandfreie Methode zu existieren, welche die Ermittlung dieser Eigenschaft, die Bestimmung der Schmierfähigkeit ermöglichte, trotzdem sich zahlronliche Forscher um die Erreichung dieses Zieles bemüht haben.

Unter den vielen Ölprobiermaschinen, mit denen also die Schmierfähigkeit gemessen werden soll, hat sich durch Einfachheit der Apparatur und Durchsichtigkeit der Theorie besonders die von DERTMAR konstruierte bemerkbar gemacht. Es handelt sich um die Messung der Auslaufzeit einer mit dem zu prüfenden Öle geschmierten Welle, der eine bestimmte Geschwindigkeit

erteilt wird. Je länger die Auslaufszeit, um so grösser die Schmierfähigkeit des Öles.

Ich habe Gelegenheit genommen, die Brauchbarkeit dieser Maschine zu prüfen. Es wurde in mehr als 500 Einzelversuchen mit 17 Schmierrölen von sehr verschiedenen Eigenschaften gearbeitet; aber die Ergebnisse waren völlig unbefriedigend, so dass folgendes Urteil abgegeben werden musste: der DETTMAR'SCHE Ölprüfapparat kann als Messinstrument zur Beurteilung der Schmierfähigkeit von Schmierölen die Bedürfnisse der Wissenschaft, wie der Technik nicht befriedigen, weil die unvermeidlichen oder doch sehr schwer vermeidbaren Versuchsfehler, denen man bei seiner Verwendung ausgesetzt ist, so gross sind, dass es ausgeschlossen erscheint, die Versuchsergebnisse in der angegebenen Richtung zu verwerten. Auf das Bedenken, dass es in anbetracht des im Apparate herrschenden geringen Lagerdruckes als unzulässig bezeichnet werden müsse, die erzielten Versuchsergebnisse auf die Verhältnisse der Praxis zu übertragen, sei nur kurz hingewiesen. Für die Praxis wird es wohl nach wie vor am zweckmässigsten sein, die Prüfung der Schmiermittel an den in Verwendung gehenden Maschinen selbst vorzunehmen, indem man mittels in die Lager eingeführter Thermometer die Lagertemperatur misst und die Grösse der erforderlichen Ölzufuhr ermittelt.

Da also auf dem zunächst in die Augen fallenden physikalischen Wege einstweilen nicht weiterzukommen ist, so drängt sich folgerichtig die Frage auf, ob es nicht möglich sei, zur Erforschung der inneren Eigenschaften der Mineralschmieröle, und zumal zur Klarlegung ihres Verhaltens beim Gebrauche die Künste der Chemie in Anspruch zu nehmen. Ich glaube, es be-schritten zu haben.

Zunächst habe ich die Jodzahl einer Reihe sehr verschiedenartiger Mineralschmieröle bestimmt und gefunden, dass ihr keine nennenswerte Bedeutung zukommt; sie gewährt uns nur einen sehr beschränkten Einblick in das zu erforschende Sondergebiet. Bei 19 Mineralschmierölen von ganz ungleichen Eigenschaften lagen die Jodzahlen innerhalb der engen Grenzen 9–12; bei einem in jeder Hinsicht ganz ausgezeichnetem Öle, einem sehr dünnflüssigen russischen Spindelöle, betrug sie 2, 3, bei dem allbekanntem dickflüssigen russischen Maschinenöle. (8 p. g. 905/9) wurde sie zu 7,2 bestimmt.

Als etwas brauchbarer erwies sich schon die MAUMENÉ-Zahl, die den beim Schütteln der Öle mit Schwefelsäuremonohydrat beobachteten Erwärmungsgrad bezeichnet. Bei 19 Mineralschmierölen lagen die MAUMENÉ-Zahlen innerhalb der Grenzen 8,8—18,1. I. die Öle mit hoher M.-Zahl haben sich im allgemeinen als minderwertiger erwiesen, als die mit niedriger M.-Zahl, indessen kann von einem Parallelismus, einer Proportionalität in dieser Hinsicht doch keine Rede sein, so dass die Bestimmung der Jodzahl und der MAUMENÉ-Zahl als ziemlich wertlos bezeichnet worden muss.

Es ist nun gelungen, zwei neue Untersuchungsmethoden aufzufinden, deren Ergebnisse wohl geeignet sind, über die inneren Eigenschaften der Mineralschmieröle einigen Aufschluss zu geben. Es handelt sich 1) um die Bestimmung der Verharzungszahl, d. h. derjenigen Zahl, die den prozentischen Gehalt des längere Zeit (60 Stunden) auf ca 130 Grad Celsius erhitzten Öles an (Petroläther) unlöslichen asphaltartigen Stoffen angibt, und 2) um die Bestimmung der Teerzahl d. h. derjenigen Zahl, die den prozentischen Gehalt des Öles an (von verdünnter alkoholischen Natronlösung gelösten) teerartigen Stoffe angibt.

Die von mir in dieser Richtung untersuchten 13 Mineralschmieröle haben sich auf Grund der Ermittlung von Verharzungszahl und Teerzahl in 2 Gruppen bringen lassen. Die erste Gruppe umfasst die aus pennsylvanischem Erdöle hergestellten Öle, und zwar Dampfzylinder- wie Lagerschmieröle, ferner das allbekannte dickflüssige russische Lagerschmieröl (Sp.G. 0,905/910) und auf ein, wahrscheinlich aus deutschem Erdöl hergestelltes Maschinenöl. Es befinden sich in dieser Gruppe (Verharzungszahl unterhalb 0,5, Teerzahl unterhalb 0,3) ein unraffiniertes, dunkles Dampfzylinderöl, ein auf physikalischem Wege (Filtration durch ein Entfärbungsmittel) raffiniertes Dampfzylinderöl, und die durch Destillation und chemische Raffination gewonnenen Lagerschmieröle.

Die zweite Gruppe (Verharzungszahl über 1, Teerzahl 0,35 bis 1,45) umfasst Lagerschmieröle, die nach neueren, für schwer zu verarbeitende Erdöle geschaffenen Verfahren hergestellt sind; diese Öle enthalten anscheinend verhältnismässig grosse Mengen leicht oxydabler oder polymerisierbarer Kohlenwasserstoffe, stehen daher den Gliedern der ersten Gruppe an Güte nach, sofern die Veränderlichkeit eines Schmieröles auch einen

Masstab für seinen Gebrauchswert bildet. Von Interesse ist, dass unter den untersuchten 13 Ölen das helle und das dunkle pennsylvanische Zylinderöl sich am wenigsten veränderlich gezeigt haben. Dagegen wurde bei einem aus deutschem Erdöl hergestellten Dampfzylinderöl eine ausserordentlich hohe Verharzungszahl gefunden. Sie betrug bei einem ursprünglichen Gehalte an Asphaltpech von 0,4% etwas über 3,5, während sie bei einem pennsylvanischen dunkeln Zylinderöle, dessen ursprünglicher Gehalt an Asphaltpech 0,17% betrug, nicht einmal auf 0,5% anstieg.

Ich bin nun aber noch einen Schritt weitergegangen und habe analog der Verharzungszahl, auch eine Verteerungszahl zu ermitteln gesucht, die ich als Teerzahl *b*. bezeichne, im Gegensatze zur Teerzahl *a*, der anfänglichen, ursprünglichen Teerzahl. Die Teerzahl *b* wird in der Weise bestimmt, dass man die bek. Ölprobe eine bestimmte Zeit (z. B. 24 Stunden) einer bestimmten Temperatur (z. B. 130 gr. C.) aussetzt und dann ihren Gehalt an teerartigen, in alkoholischer Natronlösung löslichen Bestandteilen bestimmt. Natürlich wird es stets von Interesse sein, sowohl die Teerzahl *a*, wie auch die Teerzahl *b* zu ermitteln. Meine — noch zu veröffentlichen — Versuche haben erkennen lassen, dass die eine hohe Teerzahl besitzenden Öle sich auf unpraktischem Schmierbetriebe, vor allem im Turbinenbetriebe ungünstig verhalten; ich glaube daher, die Behauptung aufstellen zu dürfen, dass die Bestimmung der Teerzahlen *a* und *b* einen Schluss auf den Gebrauchswert der Mineralschmieröle zu ziehen gestattet.

Ich möchte daher anregen, bezw. den Antrag stellen, dass auch von anderer Seite Untersuchungen über den Wert dieses neuen analytischen Prüfungsverfahrens angestellt werden.

SUR LE DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DE L'HYDROGÈNE DANS LES NAPHTES ET LES BITUMES

PAR

A. P. LIDOFF

On sait que les naphtes, très répandus dans la nature, diffèrent essentiellement l'un de l'autre non seulement par leurs propriétés physiques, mais encore par leur composition chimique. En se basant sur leurs propriétés et leur rendement industriel on a même proposé une classification des naphtes bruts.

Cette classification distingue les naphtes paraffiniques, azotiques, goudronneux etc. Un naphte goudronneux, par exemple, contient beaucoup de produits d'oxydation lente du naphte et, par conséquent, beaucoup d'oxygène; un naphte azotique ou sulfuré contient en quantités plus ou moins notables de l'azote ou du soufre.

Parallèlement avec l'augmentation de ces éléments dans un naphte diminue certainement la quantité de carbone et principalement d'hydrogène des deux éléments essentiels dans la constitution de chaque naphte. Il est évident que, parallèlement avec l'augmentation de l'oxygène dans un naphte, de l'azote ou du soufre, doit diminuer la quantité d'hydrogène, parce que c'est principalement aux dépens du plus mobile hydrogène, que se passent toutes sortes de réactions d'oxydation et de substitution.

Si on prend encore en considération que les carbures (paraffines, carbures cycliques, aromatiques, terpènes etc.), qui constituent un naphte eux-mêmes, ont une composition chimique tout à fait différente et contiennent une plus ou moins grande quantité d'hydrogène, par exemple: hexane, ($C_6 H_{14}$) contient 16,28%, hexanaphtène ($C_8 H_{12}$) 14,29% et benzole ($C_6 H_6$) 7,49%;

La méthode, comme le montre l'analyse de plus de 50 substances minérales et organiques, donne *) des résultats concordants avec la théorie.

Comme le montre le dessin ci-contre, il convient d'employer pour le chauffage du tube un petit four électrique; on place le tube avec le mélange dans le four enveloppé dans un filet de cuivre ou de nickel.

Spécialement pour l'analyse des naphtes et bitumes, comme ils contiennent une quantité notable d'hydrogène, ce qui à son tour provoque une facile décomposition avec formation de carbures gazeux, il est avantageux de les diluer avec un dissolvant ne contenant pas d'hydrogène, par exemple avec le bisulfure ou le tétrachlorure de carbone et de prendre pour l'analyse pas plus de 50—800 milligrammes de cette dissolution à 100/100.

*) Voir le mémoire original: *Journal de la Société physico-chimique russe*, 1907.

LE FLORIDIN, SON EMPLOI DANS LE RAFFINAGE DES PRODUITS DE PETROLE

PAR

HERMAN BENSMANN

Le Floridin, dont j'ai l'honneur de vous parler en cette occasion, est un produit que la „Société anonyme Owl Commercial Co.“ a découvert il y a 13 ans sur son très vaste territoire près de Quincy, dans l'État de Floride. Il est connu depuis bien des années déjà des personnes compétentes dans la branche du raffinage des huiles de toute provenance, des graisses et produits analogues.

Bien des gens de profession et des savants se sont occupés sérieusement de ce produit. Des publications volumineuses sur la décoloration des huiles et graisses ont été faites par ceux-ci et par des autorités telles que Monsieur le conseiller intime professeur dr. ENGLER, M. le dr. ALBRECHT, M. le prof. dr. HIRZEL, M. le directeur HEFTER et d'autres encore dans les revues et autres publications.

Des conférences sur ce produit ont été tenues dans diverses circonstances, on l'a mentionné dans le Congrès International du pétrole qui a précédé celui-ci. A Paris, M. le dr. DAVID T. DAY a fait connaître qu'on pouvait atteindre un résultat par la filtration du pétrole à travers ce produit, qui était presque aussi favorable que celui par la distillation fractionnée. A Liège, à l'occasion d'une discussion après une conférence traitant les différents moyens de décoloration des pétrole, vaseline et paraffine, on a mentionné ce produit de divers côtés.

Le „Floridin“, qui fut nommé précédemment aussi hydrosilicate d'aluminium et magnésium, ou bien terre de raffinage de Floride, a été introduit par moi il y a douze ans dans l'industrie

des huiles et graisses européenne et dès que le produit fut connu, son emploi s'est augmenté d'année en année. Il est donc devenu par la suite un facteur dans l'industrie de décoloration dont le raffineur et le professionnel ne peuvent plus se passer.

Du moment que l'emploi de celui-ci s'est accru de telle façon, il est compréhensible qu'on ait tâché d'introduire de divers côtés auprès des raffineurs des terres d'acide silicique argileuses, comme par ex. la plus connue, la „Kieselgur“, en les prétendant aussi bonnes que le „Floridin.“

Mais comme on a souvent emprunté pour ces produits les désignations d'hydrosilicate d'aluminium et magnésium, terre de blanchissage ou d'autres, c. à. d. les noms de la terre de l'Owl Commercial Co., celle-ci a fait protéger la désignation „Floridin,“ dans tous les Etats civilisés de l'Univers, nom sous lequel ce produit a été introduit depuis plusieurs années dans le commerce.

Il a souvent été exposé, non seulement par l'Owl Commercial Co., mais aussi d'autres côtés dans les revues de cette branche, par MM. ENGLER, HIRZEL, etc., de bien prendre garde afin de ne pas confondre des produits terreux, tels que la terre siliceuse, avec la terre de la Floride.

Les gites qui sont en possession de l'Owl Commercial Co. s'étendent sur une surface de plus de 57 km. 22.000 arpents dans les environs de Quincy, en Floride, où on trouve le Floridin dans des endroits marécageux, dans des bassins plats, comme déposition alluviale, le plus souvent sous un schiste d'un 1/2 mètre d'humus et de 2 mètres de glaise plastique. Il repose là dans des couches de quelques mètres de hauteur et divisées par des bancs de sable.

A l'extraction du Floridin on déblaye premièrement par de grands excavateurs les couches de sable qui reposent sur celui-ci. Le Floridin qu'on aperçoit alors est une masse vert grisâtre, qui contient 50—60% d'eau. On l'enlève soigneusement du fossé, on ôte le sable et la terre glaise et on l'expédie par chemin de fer dans des hordes couvertes et d'une étendue de plusieurs milles. C'est là qu'on étend le Floridin en minces couches pour être séché au soleil et après on l'assortit de nouveau très soigneusement. Les matériaux nettoyés sont alors réexpédiés par un autre chemin de fer directement dans les séchoirs principaux, où ils sont privés de leur contenance d'eau,

sauf l'eau chimiquement liée, par des machines rotatives de 40 pieds de longueur.

Après séchement et un nouvel assortiment on fait parvenir les matériaux, qui entre temps ont obtenu une couleur bien blanche comme de l'ardoise, dans les moulins et de là dans les tamis, d'où le Floridin sort enfin dans 5 — 7 moutures diverses, d'une poudre fine comme la poussière jusqu'à des grains d'une grosseur d'une noisette, pour être mis dans des sacs prêts à l'expédition.

Sous XXF est désignée la mouture la plus fine, celle qui passe par un tamis de 100 et plus de mailles sur un pouce carré anglais.

Sous XXS est désignée la mouture un peu moins fine, qui passe par un tamis de 60—100 mailles par pouce carré anglais, mais qui contient encore de la poussière et de la poudre.

Sous S est désignée la mouture qui passe par un tamis de 30—60 ouvertures sur un pouce carré anglais, c. à. d. une granulation presque entièrement régulière et privée de poussière.

B enfin est la mouture qui passe par un tamis de 8 — 30 ouvertures sur un pouce carré anglais, c. à. d. une granulation presque entièrement régulière et considérablement plus grossière.

Ces quatre moutures sont les plus courantes et sont régulièrement produites. Néanmoins, pour des buts spéciaux on produit des moutures plus fines que la première, XXF, la XXF extra, et en outre diverses moutures intermédiaires plus grossières jusqu'à concurrence des soi-disant „tailings", plus grossières que B de la grosseur d'une noisette.

Pour montrer la composition approximative du Floridin je vous donne ci-après l'analyse moyenne:

56,53%	acide silicique
11,57%	terre glaise
6,29%	magnésium
3,32%	oxyde de fer
3,06%	chaux caustique
17,95%	eau
1,28%	alcali et différence
100,00%	

La composition du Floridin varie, comme cela va sans dire pour un produit naturel. Malgré cela on a prouvé suffisamment que ces différences dans la composition n'avaient point d'influence fâcheuse pour la force de décoloration du Floridin, car

l'efficacité excellente est à chercher principalement dans la constitution du Floridin.

Le Floridin étant un produit neutre, son influence chimique sur la décoloration n'est donc guère possible. L'influence de décoloration et de nettoyage repose principalement sur la faculté d'absorption et sur le fait qu'il exerce une attraction plus importante de la surface sur les matières colorantes et les parties de pituite qui infectent, que sur les huiles et graisses elles-mêmes.

On peut procéder à l'emploi du Floridin pour la décoloration de deux manières suivantes.

Premièrement en mélangeant le Floridin avec l'huile, la graisse ou la cire, en remuant continuellement, en le laissant influencer pendant un certain temps sur la matière à décolorer et en séparant alors le mélange d'une manière propre.

Outre la méthode de mélange vient en second lieu la méthode de filtration, qui est basée sur le principe de laisser filtrer à travers une couche de Floridin le liquide à décolorer. On peut verser le liquide sur cette couche jusqu'au moment où il est à craindre que le résultat total du liquide filtré ne devienne insuffisant, ou bien jusqu'au moment où on a atteint la proportion nécessaire entre le Floridin et l'huile.

En employant la méthode de mélange on a le grand avantage de pouvoir mettre en une seule fois dans la chaudière chauffée au feu ou par la vapeur et munie d'un bon agitateur mécanique la quantité d'huile ou de graisse destinée à la décoloration. On y ajoute le Floridin, on remue le tout activement 15 — 30 minutes et puis on laisse passer la masse par les filtres ou par des presses à filtrer. On peut donc de cette façon décolorer en une seule fois toute la quantité d'huile. On obtient avec ce procédé toujours le même effet de blanchissage, ainsi que la même quantité. Toute la manipulation ne demandant qu'une à deux heures de temps, cette méthode a l'avantage d'une prompte exécution.

Un autre avantage dans la méthode de mélange est dans le fait de se servir du Floridin mouture XXF, la plus fine. Cette mouture est plus avantageuse pour l'emploi que les autres moutures grossières. La différence n'est du reste pas grande et elle provient de ce qu'elle présente la plus grande surface de blanchissage.

Par contre on n'emploie cette mouture que très rarement pour

la méthode de filtration, parce que la filtration à travers une couche plus haute durerait trop longtemps et elle deviendrait même impossible pour des huiles très grasses et lourdes. Les moutures qui sont employées pour la méthode de filtration sont les plus grossières, c. à. d. XXS, S & B.

Le procédé en pratique de la méthode de filtration prend plus de temps, quoiqu'il soit très simple, vu que la plupart des huiles et graisses ne passent que lentement à travers la couche. En outre, on peut traiter la plupart des huiles et graisses avantageusement par la méthode de mélange.

L'avantage de la méthode de filtration est qu'on peut obtenir en même temps divers degrés de blanchissage de la même huile.

Les appareils de filtration en usage doivent être pourvus d'une chemise de cylindre ou d'un bassin d'eau.

Le Floridin sortant des moulins et séchoirs est fortement hygroscopique et attire l'humidité de l'atmosphère dans les lieux non secs. Cette humidité arrête naturellement le Floridin dans le développement de son influence et il est donc nécessaire dans bien des cas de le priver de nouveau de celle-ci. Pour cela on peut introduire le Floridin dans un appareil quelconque pouvant être tourné sur le feu et laissant échapper la vapeur, ou dans un chaudron mis sur le feu. Les points de vue pour dire exactement de quelle manière et jusqu'à quelle température il faut échauffer le Floridin s'écartent sensiblement et il faut se rapporter pour cela au produit qui doit être décoloré.

Il est suffisant dans la plupart des cas pour ôter l'humidité hygroscopique du Floridin de le chauffer à 100—110°C en remuant activement, sans interrompre; d'autre part on recommande une température jusqu'à concurrence de 300—500°C.

Le Floridin doit par cette manipulation devenir très poreux, ce qui est avantageux pour son influence, et il doit en même temps perdre l'eau qui y est liée chimiquement.

Il est dans bien des cas superflu de faire une dessiccation, étant donné que l'humidité sort en chauffant l'huile mélangée avec le Floridin à une température de 100°C. Dans ce cas on a seulement besoin de prolonger un peu le traitement, mais on obtient naturellement plus vite le résultat si on procède à la dessiccation d'avance.

Dans la pratique, par contre, la prolongation du procédé ne doit jouer aucun rôle, vu qu'on épargne dans ce cas la dessi-

cation. Si cependant on travaille d'après la méthode de filtration il va sans dire qu'il faut priver d'avance le Floridin de l'humidité pour obtenir une décoloration excellente.

Il est avant tout nécessaire que les huiles et graisses à décolorer soient privées d'humidité. Dans bien des cas il est nécessaire de chauffer d'avance les huiles qu'on désire traiter, par exemple les huiles minérales grasses et lourdes, à 100—150°C, graisses fermes, cires, etc. à la température de fusion, huiles fines végétales à 60—80°C. La même chose s'entend également pour la plupart des huiles animales, par exemple huile de baleine. Par contre pour des huiles minérales, huile vaseline et de pétrole il suffit d'un échauffement modéré.

Le mode d'emploi général du Floridin est donc très simple. Comme règles fondamentales il n'y a plus qu'à faire attention de ne mélanger que peu à peu le Floridin à l'huile et de remuer également et avec activité la masse, afin de priver l'huile et le Floridin d'avance et pendant la manipulation de leur eau. Pour savoir quel pourcentage de Floridin on doit prendre, à quelle température on doit traiter, combien de temps on doit remuer activement la masse et quand il faut se servir plutôt d'un procédé que de l'autre, on doit tenir compte du matériel brut à traiter, ainsi que de la couleur à laquelle on désire obtenir les huiles, etc.

Pour tout cela il faut procéder à des essais préliminaires.

On emploie les résidus contenant de l'huile et de la graisse pour des buts spéciaux, par exemple pour la fabrication du mastic de vitrier, ainsi que pour la fabrication des savons et pour des couleurs d'huile sèches, s'il s'agit de l'huile de lin ou d'autres huiles sèches. D'autre part, on peut extraire l'huile par des presses à filtrer ou des presses hydrauliques, ainsi que en faisant bouillir avec de l'eau et éventuellement avec de la vapeur surchauffée, et obtenir alors environ 80% de son poids d'huile ou de graisse.

Si par contre on désire retrouver l'huile et la graisse du Floridin complètement, afin de pouvoir l'employer de nouveau, il est nécessaire de faire une extraction par la benzine ou par le tétrachlorure de carbone. La fabrique de machines de HENRI HÜRZEL, à Leipzig, a construit une machine excellente pour l'extraction et la régénération de la mouture fine de Floridin XXF. Pour faire une bonne régénération il faut prendre soin de faire

d'abord une complète extraction, parce qu'avec une extraction insuffisante les pores bouchent à la braise suivante, ce qui rend plus faible l'influence de blanchissage.

Si l'on échauffe le Floridin complètement extrait dans des appareils, comme on les emploie aussi pour la dessiccation à 400—500°, on reçoit un Floridin régénéré d'une nuance noir foncé. Le Floridin régénéré influe ordinairement comme du Floridin frais; s'il a servi à la décoloration des huiles et graisses végétales ou animales, ce Floridin a une moins forte influence de blanchissage que le Floridin frais et il faut donc ajouter à ce Floridin régénéré 10 — 15% de produit frais.

Après cette citation sur l'existence et l'extraction du Floridin, sur sa préparation pour l'emploi comme matière décolorante dans l'industrie des huiles et graisses, sur la manière de son traitement et sur ce qu'il y a à faire attention, sur l'extraction des résidus et la régénération du Floridin employé, il me reste à vous donner quelques communications sur son emploi comme matière décolorante pour le pétrole et de ses dérivés.

Je puis renoncer à vous donner des indications spéciales pour les diverses manières de son emploi, de ses avantages spéciaux comme moyen de poudre de décoloration pour toutes les huiles et graisses végétales, principalement les huiles de lin, de betterave, de coton, de coco, ainsi que les huiles et graisses animales, tels que suif, saindoux, huile d'os et graisses, les diverses huiles de baleine, la cire d'abeilles, la colle, industries dans lesquelles le Floridin joue aujourd'hui un rôle important. Comme ces détails n'ont point d'intérêt pour Messieurs mes auditeurs, je me suis borné à les indiquer.

Cependant, en ce qui concerne l'emploi du pétrole et de ses dérivés, je voudrais, Messieurs, vous donner plus de détails.

Sur ce domaine ce sont les raffineurs américains qui les premiers, après l'introduction du Floridin sur le marché, se rendirent compte de ses qualités et commencèrent bientôt à s'en servir de plus en plus pour leurs produits de pétrole. Dès lors la majorité des raffineurs européens les suivirent bientôt.

Les raffineurs américains traitent d'après la méthode de mélanger le pétrole avec le Floridin.

Après un traitement préliminaire pour neutraliser le pétrole de l'acide, on y ajoute 2% de Floridin XXF, on remue le tout

continuellement pendant 10 minutes pour laisser influencer le Floridin et on le fait passer après par des presses à filtrer ou on laisse déposer le tou.

C'est par ce traitement qu'on éloigne les traces d'acidité et d'humidité restées dans l'huile, qu'on obtient une huile plus claire, d'une apparence plus transparente et d'une force de brûlage élevée.

On laisse filtrer les huiles de fuseau d'environ 33° Bè, après avoir éliminé la paraffine à froid à travers le Floridin S. Il est nécessaire pour cela que le Floridin soit auparavant privé de son eau dans des retortes remplies dans de bons filtres.

Ces filtres coniques ont une étendue de 5—5 pieds, une hauteur de 15 pieds, ils possèdent une plaque perforée; cette dernière doit être couverte d'un drap de filtre ou de coton, afin d'éviter que le Floridin ne s'écoule.

J'ai vu dans quelques-unes des raffineries américaines 40-50 filtres pareils.

L'huile décolorée est transportée après son écoulement dans des réservoirs. La filtration des huiles de cylindre américaines se fait de la même manière, avec cette différence cependant qu'on les chauffe pour la filtration à 180—220°C.

Quant aux huiles minérales légères, telles que pétrole et huiles de vaseline, on les décolore au mieux et par le moyen le plus rapide à une température ordinaire d'après la méthode de mélange, en prenant soin de priver d'abord le Floridin de son eau.

On décolore pareillement et très vite ces huiles légères à une température ordinaire et par la méthode de filtration. On peut obtenir avec ces huiles le résultat désiré avec un pourcentage de 2 à 5 %, tandis qu'on doit augmenter ce pourcentage pour les huiles minérales lourdes et qu'on doit porter de même la température des huiles jusqu'à concurrence de 150° C.

C'est un fait très important et bien à observer que le Floridin possède, outre sa valeur comme matière de décoloration, celle de rendre superflu pour le pétrole le traitement de la matière brute de distillation à l'acide avec la lessive et l'eau, et de permettre en même temps de réduire la quantité nécessaire d'acide sulfurique.

Si l'on traite la matière brute de distillation à l'acide à une température ordinaire avec 4 % de Floridin XXF pendant une heure, on obtient un meilleur résultat que si on fait la neutra-

lisation avec la lessive et l'eau. Même sans traitement préalable de la matière brute de distillation à l'acidité, on peut avec 4 % de Floridin XXF privé d'humidité par un traitement pendant une heure arriver à un meilleur résultat que si l'on se servait du procédé de l'acide avec neutralisation par la lessive et l'eau.

La force d'éclairage ne devient moindre qu'avec la vieille méthode. Un autre fait remarquable est la différence de temps que demandent des huiles minérales de différente épaisseur pour la filtration. On peut donc facilement obtenir par là des résultats qui égalent ceux de la distillation fractionnée. Comme déjà cité précédemment, ce fait a été mentionné par M. DAVID T. DAY à l'occasion du premier Congrès du pétrole à Paris. Messieurs les conseillers intimes prof. dr. C. ENGLER et dr. E. ALBRECHT se sont occupés, à la suite de son exposition, sérieusement des essais à l'acide de cette méthode et ils ont donné un compte rendu très détaillé de leurs essais dans le cahier 31, de l'an 1901, de la Revue pour la Chimie appliquée. Ces Messieurs ont constaté que la terre de Floride, c. à. d. le Floridin, possède une meilleure capacité de décoloration et de fraction que la „Fullererde“, et ils en sont venus au résultat que la décomposition des hydrocarbures de l'huile minérale ne donne dans le Floridin qu'une simple influence de capillarité et que les divers hydrocarbures montent différemment dans les intervalles du Floridin sec. Il en résulte donc que le Floridin pourrait avoir une grande valeur comme moyen de division des quantités de fluide, décomposition rendue difficile par les obstacles de distillation, quand ses calités seront définitivement connues.

Le Floridin trouve aussi un grand emploi dans la décoloration de la paraffine.

La paraffine est traitée en général par la méthode de mélange, pour laquelle on emploie la mouture fine XXF.

On a spécialement démontré de divers côtés qu'il est recommandable pour la paraffine de priver préalablement le Floridin de son eau en le chauffant à 300—500° C. et que les résultats seraient alors des plus satisfaisants.

Le pourcentage de Floridin à employer varie, suivant la qualité de la paraffine, entre 1 1/3—5 %. Les paraffines autrichiennes en demandent en moyenne plus que les américaines, allemandes et de l'Ecosse.

Les paraffines transpirées réagissent en général le mieux au traitement du Floridin et donnent une belle paraffine transparente. On chauffe la paraffine pour cette manipulation à environ 100—110°, pendant environ 15 minutes.

Pour les autres dérivés du pétrole il n'y a rien d'extraordinaire à mentionner. Il reste à indiquer le fait que le Floridin joue un grand rôle dans la fabrication de la vaseline et de l'huile blanche de vaseline. Le Floridin est employé pour cette dernière en quantités énormes et on se sert de la méthode de mélange avec un pourcentage de 3—5% de ce produit.

Quant à la fabrication de la vaseline, on se sert presque exclusivement du procédé de filtration avec la mouture XXS. Le pourcentage diffère entre 2—10%, toujours d'après la couleur de la vaseline qu'on désire obtenir.

On obtient les mêmes résultats avec la cire de terre et cérésine, en tenant compte d'appliquer un traitement préalable avec l'acide. On cherche aussi à remplacer le procédé à l'acide, qui donne une plus minime exploitation pour les sortes de Floridin qui ont un contenu très fort de paraffine, par un traitement de mélange de cire, de terre et d'écaillés de paraffine directement au Floridin. L'exploitation de cérésine augmente par là de 15%, mais comme on ne peut pas écarter les huiles qui sont anéanties par l'acide, la qualité de cérésine devient moindre.

L'emploi du Floridin a un développement toujours grandissant dans la fabrication de la cérésine et avec raison, car le Floridin donne des résultats excellents avec un juste emploi.

Les avantages du Floridin comparativement à la poudre noire de décoloration, qui est extraite des résidus à la fabrication du jaune de potasse et qui fut employée autrefois presque exclusivement pour le blanchissage de la paraffine, sont avant tout dans les prix meilleur marché, dans la fabrication plus propre et de ce fait plus agréable, dans les volumes réduits qu'il demande dans la presse à filtrer, ce qui permet de faire passer à sa suite environ 40% de paraffine de plus par le Floridin que si l'on se servait de la poudre noire. En outre, le Floridin ne s'écoule pas à travers des draps du filtre, comme cela arrive fréquemment avec la poudre noire, où la paraffine se colore et reçoit une nuance bleu noirâtre.

ÜBER ZUSAMMENSETZUNG, ABSCHIEDUNG UND ENTSTEHUNG DER HOCHSIEDENDEN, INS BESONDERE DER VERHARTEN STOFFE IN ERDÖLEN UND NATURASPHALTEN

VON

D. HOLDE.

(nach Versuchen von R. EICKMANN und G. WINTERFELD).

Vor einiger Zeit hatten wir gezeigt¹⁾, dass man diejenigen verharzten Stoffe aus Mineralschmierölen, welche man nicht mehr durch die bisher für die dunklen Asphaltstoffe empfohlenen Fällungsflüssigkeiten, nämlich Benzin, Alkoholäther, Amylalkohol, abtrennen kann, dadurch abzuschneiden vermag, dass man die Öle durch fein verteilte Knochenkohle aufsaugen lässt und letztere nach einander mit verschiedenen Lösungsmitteln wie Benzin, Äther, Benzol, Chloroform behandelt. Zur besseren Auflockerung der Masse beim Extrahieren hatte sich Vermischung derselben mit Seesand bewährt.

Es gelang so, aus im Reagensglas noch hellfarbigen klaren oder wenigstens durchscheinenden rötlichgelben bis dunkelbraunen russischen Mineralschmieröledestillaten 2–3% harzige Stoffe vom spez. Gewicht, > 1 durch Ausziehen der mit Öl beladenen Kohle mit Benzol und Chloroform abzuschneiden, nachdem die leichteren öligen Fraktionen durch bis 50° siedendes Benzin, die schwereren Öle durch gewöhnliches Petroleumbenzin aus dem Kohle-Ölgemisch ausgezogen worden waren.

Zur Prüfung der Frage, inwieweit etwa diese harzigen schweren Substanzen, welche durchweg gegenüber den reinen öligen Stoffen sich durch stärkeren Schwefel- und Sauerstoffgehalt und durch erhöhtes Jodaufnahmevermögen auszeichneten, erst etwa

¹⁾ D. HOLDE u. R. EICKMANN. Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt, 1907, 25, 147 und Festschrift des deutschen Komitees für den III. Internationalen Petroleumkongress zu Bukarest. Sept. 1907.

durch die der Fertigstellung der Öle vorangehende Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure entstanden seien, wurde auch ein nicht raffiniertes Destillat (No. 4 der Tabelle 1) in rohem und raffinierten Zustande in derselben Weise wie die übrigen Öle geprüft. Es zeigte sich hierbei aber kein grundsätzlicher Unterschied gegenüber den Ermittlungen an den übrigen raffinierten Ölen. Die Ergebnisse dieser neueren Versuche sind geordnet nach steigenden Zähflüssigkeiten der untersuchten Öle in abgekürzter Form mit den schon früher mitgeteilten Ergebnissen ¹⁾ vereinigt in Tabelle 1 zusammengestellt.

Schon die früher zusammengestellten Analysen geben Anlass einerseits zu Betrachtungen über die Bildung der Schmieröle, die etwa im Sinne der G. KRÄMER und SPILKER'schen und der C. ENGLER'schen Anschauungen verlaufen dürfte, d. h. durch Zusammenschluss niederer wirklich ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu scheinbar ungesättigten komplexeren, aber Jod, und Brom nicht mehr absorbierenden Kohlenwasserstoffen, andererseits zu Betrachtungen über die Bildung der Harze und Asphalte. G. KRÄMER und SPILKER hatten namentlich an der Hand der von ihnen festgestellten Elementaranalyse eines russischen Mineralschmieröls des Bakunins, die entsprechend einem Gehalt 87% C und 13% H etwa auf die Formel $C_{20}H_{36}$ passten, angenommen, dass diese scheinbar ungesättigten Schmierölkohlenwasserstoffe etwa nach Art der Indenspaltung sich aus wirklich ungesättigten Kohlenwasserstoffen bilden.

Wenn z. B. 2 Moll. eines polymeren Dezy lens ($C_{10}H_{16}$)₂ sich in diesem Sinne zerlegen, so können sie dies nach folgender Gleichung tun.

$2(C_{10}H_{16})_2 = 2C_{10}H_{22} + C_{20}H_{36}$, indem also 2 Mol. hydriertes Benzol und 1 Mol. des Kondensationsproduktes entstehen.

Dass die von den genannten Forschern aufgestellte Formel $C_{20}H_{36}$ aber nur ein Beispiel sein kann und natürlich auch noch andere Formeln, wenn auch von gleichem scheinbar ungesättigtem Charakter, in Frage kam, zeigt der in Tab. 3 dargestellte Verlauf einer von uns vorgenommenen Vakuumdestillation eines russischen Mineralschmieröls, dessen Zusammensetzung ganz derjenigen des Bakunins gleicht, dessen einzelne Destillatfraktion als nach ihrem sehr von einander abweichenden physi-

¹⁾ s. oben.

TABELLE I.

Elementarzusammensetzung und sonstige Eigenschaften russischer raffinierter und roher Mineralschmieröle und der in ihnen enthaltenen harzigen Bestandteile.

(Geordnet nach steigender Zähflüssigkeit der angewendeten Öle).

Nr. des angewendeten Öles	Angewendetes Material	Farbe, Durchsicht (im Reagenzglas ermittelte)	% Menge der harzigen Extrakte vom spez. Gew. > 1	Zählichkeitsgrad (Engler) bei 20°	Spez. Gew. bei 15°	Jodzahl	Elementaranalyse %				Optische Drehung	Flammpunkt (Penak)	Sonstige Beobachtungen	
							C	H	S	O				
1	Ursprüngliches Öl	grün-schw., durchscheinend	—	33,2	0,9120	6,1	86,7	13,1	Pyren	0,3	—	—	174	—
	Harzige Antelle (Kohle-Benzol-extrakt)	rotbraun, dickflüssig	3	—	0,9663	12	86,8	11,3	0,9	1,0	—	—	—	—
2	Ursprüngliches Öl	bräunlich-gelb, klar	—	40,2	0,9052	4,3	85,8	13,1	Pyren	1,1	—	—	190	—
	Kohle-Benzol-chloroform-extrakt	zähe bis spröde	0,3	—	> 1,005	12,4	81,9	8,4	Pyren	2,7	—	—	190	Äther-extr.
3	Ursprüngliches Öl	bräunlich-gelb, klar	—	41,6	0,9081	—	85,9	12,7	0,1	1,3	—	—	—	—
	Kohle-Äther-extrakt	dickflüssig	1,5	—	> 1,0	—	85,6	10,0	1,3	3,0	—	—	—	—
	Kohle-Benzol-extrakt	sehr dick fadenziehend	2,1	—	1,005	—	87,3	8,8	1,3	2,0	—	—	—	—
	Kohle-Chloroform-extrakt	zähe, fadenziehend	0,5	—	> 1,0	—	85,5	10,2	2,1	1,2	—	—	—	—
4	Rohes russisches Schmieröldestillat	bläulich-schw., durchscheinend	—	49,2	0,9115	—	87,1	12,9	Pyren	—	—	—	—	—
	Kohle-Benzol-extrakt	zähe, fadenziehend	1,8	—	> 1	—	87,3	11,5	1,0	0,2	—	—	—	—
	Kohle-Chloroform-extrakt	sehr zähe	0,3	—	> 1	—	81,1	8,5	—	—	—	—	—	—
	Raffin. russisches Schmieröldestillat	gelb, klar	—	44,7	0,9066	—	86,5	11,0	0,2	2,3	—	—	—	—
	Kohle-Benzol-extrakt	zähe, fadenziehend	2,1	—	> 1*	—	87,3	9,2	1,8	1,7	—	—	—	101,0 bis 1,007 ** bei 15°
5	Russisches Schmieröldestillat	braunrot, klar	—	79,7	0,9090	6,4	85,6	13,0	Pyren	1,4	—	—	193	—
	Kohle-Benzol-extrakt	zähe, fadenziehend	2,3	—	1,0118	13,3	83,2	9,9	1,3	5,8	—	—	—	—
	Kohle-Chloroform-extrakt	spröde	0,4	—	1,012	—	82,2	9,2	?	?	—	—	—	—

kalischen Verhalten natürlich verschiedenartige Kohlenwasserstoffe gleichen Grundcharakters darstellen müssen.

Die Beobachtung, dass die harzigen Stoffe nicht nur der dunklen, sondern auch der rötlichbraunen bis rötlichgelben hellen Mineralschmieröle im Gegensatz zu den Ölen durchweg bemerkenswerte Jodzahlen hatten, schwerer als Wasser waren und im Gegensatz zu den öligen Anteilen beachtenswerte Mengen Schwefel (1—2%) und Sauerstoff (1—5,8%) enthielten, legte die Annahme nahe, dass diese Stoffe nicht nur durch Schwefelung und Oxydation stärker ungesättigter Kohlenwasserstoffreste entstanden waren, sondern dass sie auch noch ungesättigte Reste enthielten und die wahren Übergangsstufen zu den eigentlichen Asphalten bilden, die ja als aus Erdöl entstanden betrachtet werden.

Die ursprünglichen, zu den obigen Versuchen benutzten russischen Mineralöle zeigten sämtlich nur Spuren von Schwefel und 0,3—1,4% Sauerstoff. Wir müssen nach alledem und insbesondere auch nach den folgenden Feststellungen in den Erdölen und nicht zum wenigsten in den bisher vielfach als unveränderlich betrachteten Mineralschmierölen, doch die Gegenwart recht labiler mit einander im Sinne einer Polymerisation oder Kondensation reagierender Verbindung in immerhin beachtenswerten Mengen annehmen¹⁾.

Durch längeres Erhitzen heller Mineralschmieröle auf über 100° bilden sich nun wie Versuche ergeben haben, dunkle Asphaltstoffe, die beträchtliche Mengen Schwefel und Sauerstoff, aber auch viel Asche enthalten (s. nachfolgende Tabelle 2).

Die asphaltartigen dunklen Stoffe, die sich beim Erhitzen der Öle (angewendet wurden etwa 3 Liter Öl) ergeben haben, sind in Benzol bis auf Spuren löslich, in Benzin nicht löslich und von spröder Beschaffenheit.

Um nun noch einen näheren Einblick zunächst in den Aufbau eines schweren Mineralöls zu gewinnen, und um ins besondere ein Urteil zu erlangen, ob sich vielleicht chemische Individuen

¹⁾ Es sei bei dieser Gelegenheit auch auf meine früheren Beobachtungen erinnert, wonach die Kältepunkt von Mineralschmieröl sich bereits durch ganz geringe Erwärmung der Öle vor dem Versuch, z. B. auf + 25° um mehrere Grade nach oben hin verschieben kann. Endlich scheint es nach neueren, besonders von F. SCHWARZ verfolgten Beobachtungen (noch nicht veröffentlicht) möglich, dass auch der Flammpunkt der Mineralschmieröle, abgesehen von der Verdunstung, öfter Veränderungen unterworfen ist.

TABELLE 2.

Veränderung von reinen säurefreien Mineralölen, herbeigeführt durch 400 stündiges Erhitzen auf 120° in Behergläsern bei Luftzutritt.

No. des Ölen	Äussere Erscheinungen	Flüssigkeitsgrad (Engler) bei 20°	%					Loflichkeit	Jodzahl (Hübner)	Spec. Gew. bei 15°
			C	H	S	O	Asche*			
6	Ursprüngliches Öl	10,4	85,5	13,3	0,30	1,02	Spuren (0,002)	in Benzin und in Benzol klar löslich	—	0,8689
	Nach der Erhitzung entstandener Asphalt Niederschlag	—	73,83	6,42	1,26	10,35	2,15	in Benzol klar löslich in Benzin (bis 50° siedend) unlöslich	—	—
7	Ursprüngliches Öl	4,33 (4,24*)	86,2	13,05	0,34	0,43	0,001	in Benzin und in Benzol klar löslich	5,1	0,8906
	Nach der Erhitzung entstandener Asphalt Niederschlag 0,022 %	—	67,81	6,28	2,05	14,1	9,8	in Benzin bis auf kleine Rest löslich, in Benzol bis 50° siedend fast unlöslich	12,2	> 1

aus solchen Ölen abscheiden lassen, wurde das durchscheinend dunkle russische Mineralschmieröl (Tab. 1) im nahezu absoluten Vakuum (0,03–0,09 mm Quecksilbersäule) mittels der Ubbelohde'schen Quecksilberluftpumpe destilliert. Hierbei ergaben sich die in Tabelle 3 mitgeteilten Resultate.

Letztere zeigen, dass wenig Aussicht besteht, selbst mittelst sorgfältiger Vakuumdestillation, wenn man nicht sehr grosse Mengen Öl anwendet, zu Individuen zu gelangen, da die hier aufgefangenen Destillate mit steigenden Siedegrenzen sämtlich immer noch sehr bedeutende Unterschiede in der Zähflüssigkeit zeigten.

In der Elementarzusammensetzung kommt die starke physi-

*) Auf 120° erhitztes Öl.

TABELLE 3.
Destillation des russischen Mineralöls 1 im absol. Vakuum.
(angewendet 91 g. Öl).

MATERIAL	Ausbeute g	Farbe, Konsistenz	Zähigkeits- grad (Engler) bei 20°	Spez. Gew. bei 15°	Jodzahl		Elementaranalyse (Mittel aus 5 gut stimmenden Werten)				Spez. Drehung	Sonstige Beobachtungen
					Höbl	Wtjjs	C	H	S	O		
Ursprüngliches Öl		grün-schwarz, durchscheinend	33,2	0,9120	6,1	—	86,7	13,0	Spuren	0,3	—	$\eta_{sp} = 1,14^c$
Destillat bis 180°	16,8	Hellgelb, dünnflüssig, klar	4,72	0,8991	9,9	21,7	85,9	13,2	—	0,9	+ 0,72	—
bei 180° (0,06 mm)	19,9	gelb, klar, blaugrün fluoreszierend	19,7	0,9083	5,8	17,3	85,7	12,6	—	1,7	+ 1,48	—
bis 200 (0,09 mm)	18,1	bräunlich- gelb	57,2	0,9149	4,9	15,9	86,4	12,8	—	0,8	+ 2,03	—
bis 210 (0,07 mm)	16,1	rotbraun	103,3	0,9151	5,3	15,3	86,1	13,0	—	0,3	+ 2,75	—
230—245 (0,05 mm)	7,0	dunkelrot- braun, dickflüssig	—	—	5,0	17,2	84,9	12,7	Spuren	2,4	+ 2,03	—
Rückstand	12,0	undurchsichtig, schwarz, sehr dickflüssig	—	—	6,8	22	86,5	12,7	degl.	0,8	—	—

kalische Verschiedenheit der einzelnen Destillationsstufen nicht zum Ausdruck. Vielmehr zeigen die meisten dieser ganz unzersetzt erhaltenen Destillate, bis auf das letzte sauerstoffreichere Destillat, nahezu die gleiche, schon oben erwähnte, den Mineralschmierölen eigentümliche Zusammensetzung (85,7—86,7% C, 12,6—13,2% H, 0,3—1,7% O).

Die optische Drehung der Destillate steigt bis zu dem bis etwa 200° übergehenden Destilat von + 0,72° bis + 2,75° und bleibt dann fast konstant.

Die Jodzahl der einzelnen Destillate ist abgesehen von dem leichtesten Destillat, das die Höblzahl 10 hat, ziemlich gleichmässig niedrig (5—6,8) und nach WYB bestimmt, sind die Zahlen, wie dies schon GRAEFE und MARCUSSEN bei anderen Produkten der Mineralölindustrie gezeigt haben, bedeutend höher.

SCHMIERÖLDESTILLATE AUS ASPHALT.

In Verbindung mit vorstehenden Untersuchungen erscheint es von Interesse, die Zusammensetzung, sonstigen Eigenschaften und die Veränderungen von Schmierölen (Rohdestillaten und den zugehörigen raffinierten Ölen) hier bekannt zu geben, die aus Asphalt von Derna (Südungarn) gewonnen und auf Veranlassung des früheren Direktors der Bihör-Szillagyer Ölindustrie A. G. Mezö-Telegd Herrn Dr. L. SINGER vor etwa 9 Jahren im Materialprüfungsamt näher untersucht, aber bisher noch nicht besprochen worden sind.

Die Untersuchung hatte bezweckt, festzustellen, inwieweit sich aus diesen Ölen bessere, insbesondere kältebeständigere und höher entflammende Schmieröle aus dem Asphaltrohöl erzielen lassen, als sie bis dahin erhalten wurden.

In der Tab. 4 sind zunächst die Ergebnisse der umfassenden Untersuchungen der eingereichten Proben zusammengestellt. Sie zeigen, dass die durch Destillation des Asphalts erhaltenen Öle nahezu reine Kohlenwasserstoffe darstellen, die allerdings ihre Herkunft aus Naturasphalt durch einen bemerkenswerten Schwefelgehalt (0,2—0,29%) und durch einen stärker ungesättigten Charakter im Vergleich zu den bisher betrachteten, aus Rohpetroleum gewonnenen Mineralschmierölen verraten. Dieser stärker ungesättigte Charakter, der vielleicht auch zur analyti-

TABELLE 4.

Elementaranalyse von Asphaltdestillaten aus Derna (Südarabien).
 (Die in Klammern gesetzten Zahlen sind 7 Jahre später als die ersten nicht eingeklammerten bestimmt worden,
 nachdem die Öle in geschlossenen Flaschen gelagert hatten.)

ART DES ÖLES	Äussere Erscheinungen (im Reagenzglas)	Zähigkeits- grad (ENGLER) bei C. °		Spez. Gew. X 10000	Flammpunkt (Pensky)	Kampunkt im 6 mm. C-Kohr.	In Petrol-,Benzin (0,7°) u. Alkohol- äther unlös. Stoffe, Wasser, mechani- sche Verunreinig.	Paraffin (festes)	Siedegrenzen	Elementaranalyse %					Löslichkeit in absolut. Alkohol (17 Öl auf 27 Alk.)	Farbe der Alk. Öllös.	Jodzahl (WALLER, HOBL)
		20	50							C	H	O	N	S			
a Aus dem As- phalt unmittel- bar durch De- stillation ge- wonnen Kobalt	Mässig zähflüssig, blauschwarz, un- durchsichtig, schwacher blauer Fluoreszenzschein bläulich-gelber	17,9	54	9310	95	- 4° bequiem fließend Aufstieg 13 mm. - 8,7° kaum fließend. Aufstieg 2 mm. - 10° nicht fließend.	fehlen	0,59	Siedebeg. 225° bis 300° 15 • Teer 35 • Teer 35 Verlust 5	80,96	12,33	0,71	Spuren	0,23	30	3,5	23,8
		(29,9)	(94,7)	(9357)													
b Aus a durch Abtrennung der leichteren Teile mittels Wasser- dampf erhalte- nes Kohde- mittel	Wie a, etwas zersetzt streichend	27,9	4,1	9308	151	- 4° fließend, Aufstieg 9 mm. - 5,9° nicht fließend.	degl.	0,97	Siedebeg. 310° bis 300° 80 • Teer 12 Verlust 2	87,73	12,25	0,02	desgleichen	0,29	25		19,7
		(29,9)	(94,7)	(9317)													
c Durch Schwe- feläure raffi- niertes Benzol	Zähflüssiger als a und b, gelb, klar, blauer Schimmer, schwach fluores- zierend	30,6	4,3	9291	100	+ 2° bequiem fließend, Aufstieg 27 mm. - 4° nicht fließend.	degl.	1,42	Siedebeg. 315° bis 300° 67 • Teer 25 Verlust 4	87,26	12,24	0,50	0	0,20	20		0,8
		(31,5)	(9305)														

sehen Unterscheidung von schweren Asphaltdestillaten und schweren Rohpetroleumdestillaten herangezogen werden kann, zeigte sich in dem höheren Kohlenstoffgehalt 87–87,7%, geringerem Wasserstoffgehalt 12,2–12,3%, der hohen Jodzahl der nicht mit konz. Schwefelsäure raffinierten Destillate (20–24) und dem hohen spez. Gewicht der Öle 0,926–0,937. Dass das mit Schwefelsäure raffinierte Öl das niedrigste spez. Gewicht, die niedrigste Jodzahl (6,8), eine merklich niedrigeren Kohlenstoffgehalt als das zugehörige Rohdestillat und den höchsten Paraffingehalt (1,42%) besitzt, beweist, dass merkliche Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch die Raffination entfernt worden sind. Wegen der mit der Raffination verbundenen Erhöhung des Paraffingehalts wird der sog. Kältepunkt, wie die Ergebnisse gleichfalls zeigen, natürlich ungünstiger durch die Raffination mit Schwefelsäure beeinflusst¹⁾.

Dass endlich auch von selbst Polymerisationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe in den Ölen, entsprechend den Beobachtungen C. ENGLERS am synthetischen Protopetroleum, eintreten, zeigten die wirklichen, im spez. Gewicht und in der Zähflüssigkeit der Öle, nach 7-jährigem Aufbewahren der letzteren in geschlossenen Flaschen aufgetretenen Veränderung, die bezeichnenderweise am geringsten bei dem mit Schwefelsäure raffinierten also von stärker ungesättigten am meisten befreiten Öl waren. Auch diese Beobachtungen deuten wieder auf den schon oben hervorgehobenen labilen Charakter von einzelnen in den Schmierölen sich findenden ungesättigten Stoffen hin, die wegen dieser Neigung zur Polymerisation oder Kondensation die nächsten Übergangsstufen zu dem spezif. sehr schweren und zähkonsistenten Asphalt bilden.

¹⁾ Durch weitere Destillations- und Raffinationsversuche, die im Materialprüfungsamt mit dem eingereichten Rohöl a und dem Rohdestillat b ausgeführt wurden, gelang es übrigens, beträchtliche Mengen (bis zu 50%) eines besser kältebeständigen (bei –40 noch bequem flüssig) höher entflammenden (150–169° Pensky) Öls von Flüssigkeitsgrad 19,6–33 bei 20° zu erzielen, die restierenden Öle sind als Sicherheitspetroleum, Gasöl u. s. w. zu benutzen.

TRENNUNG VON ASPHALTBESTANDTEILEN
IN NATÜRLICHEN UND ERDÖLASPHALT DURCH BEHANDELN MIT
KNOCHENKOHLE UND EXTRAHIEREN MIT FLÜCHTIGEN LÖSUNGSMITTELN.

Es ist bekannt, dass sich Naturasphalte im allgemeinen von den Erdölasphalten, sofern diese natürlich nicht besonders künstlich geschwefelt sind, durch hohen Schwefelgehalt unterscheiden. R. KAYSER hat diese schönen Untersuchungen durchgeführt und dabei auch eine Reihe älterer Analysen, bei denen der Schwefelgehalt der Naturasphalte übersehen worden war, richtig gestellt¹⁾. Er hat auch bereits die natürlichen Asphalte als Mischungen verschiedener hochmolekularer Stoffe angenommen und durch fraktioniertes Lösen mit Alkohol, Äther u. s. w. einzelne Individuen abzuscheiden versucht, denen er sogar auf Grund von Elementaranalysen die Formeln bestimmter Schwefelungsstufen von ungesättigten Asphaltkohlenwasserstoffen gab. Aus der KAYSER'schen Arbeit sind in Hinblick auf die oben mehrfach erwähnte und früher kaum beachtete oder systematisch verfolgte Veränderlichkeit schwerer Petroleumprodukte, insbesondere auch seine Beobachtungen über die Selbstpolymerisation von Asphalten durch blosse Lichteinwirkung und über die Bildung von harzigen Substanzen in Petroleum auch bei Ausschluss der Luft zu erwähnen. Eine Weiterverfolgung der natürlich noch sehr ausbaubedürftigen Untersuchungen über die Zusammensetzung der Naturasphalte hat bisher nicht stattgefunden. Dass die von KAYSER aus Asphalten durch Lösungsmittel isolierten Stoffe wirklich, wie er anzunehmen schien, Individuen seien, erscheint nicht bewiesen und auch wenig wahrscheinlich, weil die Produkte nicht durch konstante Siedepunkte (natürlich im Vakuum zu ermitteln) oder konstante Schmelzpunkte gekennzeichnet sind.

Wir haben nun versucht, die von uns bei Mineralschmierölen mit befriedigendem Erfolg benutzte Trennung der harzigen Stoffe durch Aufsaugen mittelst feinverteilter Kohle und Extrahieren der letzteren mittelst verschiedener Lösungsmittel auch auf Asphalt und zwar nicht bloss auf Naturasphalte, sondern auch auf Erdölasphalte zu übertragen, in der Absicht, so

¹⁾ R. KAYSER, Untersuchungen über die natürlichen Asphalte, Nürnberg 1879.

einen näheren Einblick in den allmählichen Aufbau der einzelnen Bestandteile und damit vielleicht auch Hinweise auf die Entstehung analytischer Unterscheidungen beider Gruppen von Asphalten zu erhalten.

Hierbei haben wir, wie beiläufig bemerkt sei, die Methodik der Extraktion der mit den Harzen beladenen, feinverteilten Knochenkohle dadurch wesentlich vereinfacht, dass wir statt des gewöhnlichen Soxhletschen Extraktionsapparates die von E. GRAEFE empfohlene, aus ganz einfachen Geräten zusammenzustellende Extraktionseinrichtung ¹⁾ benutzen. Diese Einrichtung besteht aus einem geräumigen Erlenmeyerkolben, in dem eine SCHLEICHER- und SCHÖLL'sche Extraktionshülse, zur Aufnahme des Extraktionsgutes dienend, an dem Kork hängend, angebracht ist. In dem Kork ist ferner der Kühler befestigt. Unmittelbar unter der Hülse, oberhalb der Extraktionsflüssigkeit hängend, habe ich mir noch ein kleines Glasschälchen angebracht, in dem wir an der Färbung der sich darin ansammelnden Extraktionslösung den Verlauf der Extraktion, bzw. deren Beendigung genau verfolgen können.

Die in den Tab. 5 und 6 von uns zusammengestellten Elementaranalysen der verschiedenen Fraktionen der Natur- und Erdölasphalte zeigen nun, dass sich die von KAISER zuerst festgestellten starken Schwefelgehalte der Naturasphalte in besser differenzierter Weise als bisher durch die Untersuchung der einzelnen nach unserem Verfahren erhaltenen Lösungsfraktionen, besonders der zuletzt gewonnenen Chloroform- oder Benzolextrakte zur Kennzeichnung der Naturasphalte und zwar besonders auch im Vergleich zu Erdölasphalten verwenden lassen.

Während bei sämtlichen Fraktionen der Erdölasphalte der Schwefelgehalt höchstens bis zu 1,6% steigen, steigen sie bei den Naturasphalten in den Chloroformextrakt bis zu wenigstens 7,5%, in einem Fall bis zu 9,6%. Es bleibt die Aufgabe weiterer Untersuchung, diese Erscheinung an einer grösseren Zahl von Materialien weiter zu verfolgen, und dabei auch künstlich geschwefelte Erdölasphalte und die Bindung des Schwefels in letzteren zu berücksichtigen.

In dem deutlichen Ansteigen des Schwefelgehaltes der Lösungsfraktionen bei der Annäherung an die Chloroformextrakte, der

¹⁾ Ztschr. f. Gewinnung und Verwertung der Braunkohlen 1907, 6, 223.

TABELLE 5.
Erdölaspalte, zerlegt durch Vermischen mit Knochenkohle und Seesand und Extraktion des Gemisches mit flüchtigen Lösungsmitteln.

Ausgangsmaterial	Ausgezogen mit	Ausbau- bezogen auf ascherfreie Substanz	EIGENSCHAFTEN DER AUSZÜGE						Asche % Jodzahl	
			Konsistenz							
			Elementaranalyse %							
C	H	N	S	O						
1) Galische Erdölkruste: v. C. Ohlhoff, Charlottenburg. Äußere Erscheinungen: Weich bis hartpechartig, schwarz, Schmelzpunkt C°: 69	Petroläther ¹⁾	70,0	dünnschbl., federziehend	87,7	10,4	fehl.	0,9	1,0	fehl.	20,7
	Petrolbenzol ^{0,2)}	0,7	kolloidumartig, spröde	—	—	Spur.	—	—	—	—
	Benzol	17,1	degl.	90,2	6,3	degl.	1,4	2,1	fehl.	—
	Chloroform	1,1	degl.	88,8	0,0	fehl.	1,0	4,2	degl.	—
	Petroläther ¹⁾	54,1	weichharzig, federziehend	87,0	10,3	Spur.	0,7	2,0	degl.	17,1
	Petrolbenzol ^{0,2)}	3,0	kolloidumartig, spröde	80,0	7,4	degl.	1,2	5,4	degl.	—
	Benzol	20,8	degl.	88,5	8,4	fehl.	0,9	2,2	degl.	—
	Chloroform	0,0	degl.	89,1	0,1	degl.	—	< 4,8	degl.	—
	Petroläther ¹⁾	78,9	weichharzig, federziehend	86,2	10,0	Spur.	0,5	2,7	0,5	—
	Petrolbenzol ^{0,2)}	1,0	kolloidumartig, spröde	81,8	9,0	degl.	—	< 8,0	fehl.	—
	Benzol	1,4	degl.	85,9	5,9	fehl.	1,4	0,8	degl.	—
	Chloroform	1,5	degl.	87,0	0,0	degl.	1,0	4,8	degl.	—

¹⁾ Aus den Petrolätherauszügen schieden sich nach dem Erkalten kleine Mengen Harz von den Eigenschaften der Benzolauszüge ab.

TABELLE 6.
Naturasphalte, zerlegt durch Behandeln mit Knochenkohle und Seesand und Extraktion des Gemisches mit flüchtigen Lösungsmitteln.

Ausgangsmaterial	Ausgezogen mit	Ausbeute % bezogen auf asphaltes Substranz	Konsistenz	EIGENSCHAFTEN DER AUSZÜGE						
				Elementaranalyse %					Asche %	Jodzahl
				C	H	N	S	O		
1) Naturasphaltbitumen aus San Valentin von Rab & Co. Ausserer Erscheinung: Schwarz, hartpechartig, muscheliger Bruch, bituminös riechend. Scheinpunkt C: 95	Petroläther 1) Petroleumbenzol 1/20 Benzol Chloroform	40,4 22,5 13,8 4,2	weichharzig, fadenziehend weichharzig kolliphonimartig, spröde degl.	84,9 81,5 79,7 76,3	7,5 9,0 7,0 7,0	Spur degl. fehlt	5,8 7,1 8,2 9,6	1,8 1,7 4,5 6,5	fehlt degl. degl. degl.	18,5 — — —
2) Trinidad Pitch Lake, Epoce von den Lüneburger Trinidad-Asphalt-Werken. Ausserer Erscheinung: Schwarz, hartpechartig, muscheliger Bruch, bituminös riechend. Scheinpunkt C: 98	Petroläther 1) Petroleumbenzol 1/20 Benzol Chloroform	60,5 2,6 27,3 3,0	weichharzig, fadenziehend kolliphonimartig, spröde hartpechartig, sehr spröde kolliphonimartig, spröde	83,3 81,0 74,7 74,4	10,8 9,8 7,8 8,3	fehlt Spur degl. fehlt	2,3 — 7,2 7,5	2,6 < 8,5 10,3 9,3	degl. 0,7 fehlt degl.	17,5 — — —
3) Naturasphaltbitumen aus Trinidad von Linnert & Vorwille, Linden v. Hannover. Ausserer Erscheinung: Schwarz, hartpechartig, muscheliger Bruch, bituminös riechend. Scheinpunkt C: 89	Petroläther 1) Petroleumbenzol 1/20 Benzol Chloroform	50,9 3,3 19,6 3,0	weichharzig, fadenziehend spröde degl. degl.	82,8 77,0 80,2 80,8	10,2 7,8 8,5 9,1	fehlt Spur degl. fehlt	3,6 4,7 4,7 7,5	3,4 9,6 6,6 2,0	degl. 0,9 fehlt 0,6	25,2 — — —

1) Aus den Petrolätherauszügen schied sich nach dem Erkalten der Auszüge noch kleine Mengen Harz von den Eigenschaften der Benzolauszüge ab.

nicht nur sehr stark beim Naturasphalt, sondern auch in geringerem Grade beim Erdölasphalt bemerkt wurde, können wir wiederum eine Analogie zu der mehrfach schon oben beobachteten Tatsache feststellen, dass Bildung von spezifisch schwereren härteren Harzen und Asphaltstoffen aus bituminösen öligen Substanzen fast regelmässig mit Schwefelung der Polymerisation geschwefelter Substanzen verbunden ist.

ÜBER DIE OPTISCHE AKTIVITÄT DER ERDÖLE IN ZUSAMMENHANGE MIT DER FRAGE NACH IHREM URSPRUNGE

VON
ROMAN ZALOZIECKY.

In dem jahrelangen Kampfe der Meinungen über den Ursprung des Erdöles kam in der letzten Zeit den Anhängern der organischen Hypothesen die Entdeckung der optischen Aktivität des Erdöls und seiner Produkte zuhülfe.

Streng genommen war die optische Aktivität schon früher beobachtet worden, von BIOT schon im Jahre 1835, doch haben erst seit einigen Jahren (seit 1899) die systematischen Arbeiten Prof. WALDEN's in Riga und M. A. RAKUSIN's¹⁾ in Moskau diese vorher bestrittene Frage einer richtigen Lösung zugeführt und durch ihre diesbezüglichen Publikationen dafür ein vielseitiges Interesse geweckt, das sich hauptsächlich auf dem Boden der Bildungshypothesen der Erdöle und verwandter Naturprodukte weiter entwickelte.

Den Anregungen der beiden letztgenannten Forscher verdanken wir nicht nur ein reichliches Untersuchungsmaterial, das sich auch auf benachbarte und damit zusammenhängende Gebiete erstreckte, sondern eine überaus lebhafte Diskussion über die Bildungsvorgänge des Erdöls, zu denen sie die Veranlassung boten. Die Feststellung der optischen Aktivität bei Erdölen half die Wagschale der Meinungen ganz entschieden zugunsten des organischen Ursprunges zu belasten, und ist in der Kette der Beweisführungen, die die Vertreter der Chemie in hervorragendem Masse zu schmieden halfen, neben der Entdeckung

¹⁾ Siehe «Die Untersuchung des Erdöles und seiner Produkte» von M. A. RAKUSIN, Braunschweig 1906.

der Stickstoffverbindungen (Pyridinbasen) der bedeutendste direkte Beweis der organischen Herkunft der Erdöle, denn nach dem Stande unserer Kenntnisse kann eine direkte Bildung (Synthese) von optisch aktiven Stoffen aus inaktivem Rohmaterial nicht zugelassen werden.

Aber auch abgesehen von genetischen Spekulationen müssen die optischen Eigenschaften der Erdöle auch ein allgemeines theoretisches Interesse beanspruchen und ist auch ihre Anwendung auf praktischem Gebiete nicht ausgeschlossen. Überdies ist der damit verbundene Fragenkomplex noch nicht abgeschlossen, und wir stehen so recht mitten in der Untersuchung dieser interessanten Eigenschaften, die zu einem der aktuellsten Themas der Erdölforschung im gegenwärtigen Moment geworden sind. Das ist wohl auch die Ursache, dass ich gerade dieses Thema zu einer Besprechung gewählt habe und auch meinerseits einen Beitrag zu demselben beizusteuern, mir gestatten werde.

In der galizischen Landes-Versuchsstation für Petroleumprodukte wurden längere Zeit hindurch diesbezügliche Versuche durch Dr. HENRYK KLARFELD, hauptsächlich an galizischen Rohölen und ihren Produkten angestellt und hiebei so ziemlich alle, wenigstens wichtigeren Rohölsorten der Untersuchung beigezogen. Das musste umso notwendiger geschehen, als speziell über die galizischen Rohöle Untersuchungen vorlangen, die ein durchaus negatives Resultat festgestellt haben ¹⁾ und somit eine Klärung der Sachlage erforderten.

Zuerst wurden einige lichte Rohölsorten, entweder wie sie waren oder nach vorheriger Entfärbung mittels OSTREJKO's Holzkohle auf das Verhalten im WILD'schen Polaristrobometer in verschiedenen langen Röhren untersucht, um das optische Verhalten der unveränderten Naturprodukte festzustellen. Hierauf wurden diese Rohöle der Destillation im Vacuum mittels der GEISLER'schen Quecksilberpumpe unterworfen und die Destillate, wie auch der Rückstand, letzterer nach eventueller Entfärbung mit Kohle, der gleichen Untersuchung unterworfen. Vorangeschickt muss werden, dass ganz kleine Drehungen, die keine Zehntel der Kreisgrade auswiesen, ganz vernachlässigt wurden, weil solche minimale Ablenkungen in der Beobachtung wenig

¹⁾ Siehe PAWLEWSKI »Osrynności optycznej produktów naftowych«, Chemik polski 1905, p. 337. Warschau (polnisch).

werden, denn die gemachte Beobachtung dürfte den Zersetzungs-
vorgängen nicht standhalten.

Obwohl nur ein einziger Fall eines aktiven lichten Rohöles vorliegt, so kann man aus dem Verhalten der Destillate dieses Rohöles schliessen, dass beim Destillationsvorgange sich optisch aktive Substanzen weder racemisieren, noch racemische gespalten werden, denn die Summe der Drehung der Destillate ist gleich der Drehung des ursprünglichen Rohöles. Es wurde auch durch diese Versuchsserie bewiesen, dass das optische Drehungsvermögen durch Destillationsvorgänge nicht hervorgerufen werden kann, denn aus optisch inaktiven Rohprodukten erhielt man nur inaktive Destillate. Optisch aktive Substanzen waren daher von Haus aus im Rohöl enthalten.

Weitere Untersuchungen betrafen die gewöhnlichen dunkelgefärbten Rohöle, deren Vacuum-Destillate auf das optische Drehungsvermögen geprüft wurden. Diese Untersuchungsreihe umfasst so ziemlich alle wichtigeren galizischen Rohölsorten, ausserdem eine rumänische, eine pennsylvanische und eine deutsche, von denen sich grössere Musterproben im Laboratorium befanden.

Die Destillation wurde bei manchen Rohölen bis 250°C unter gewöhnlichem Druck und hierauf erst im Vacuum, bei anderen gleich von Anfang im Vacuum, ausgeführt.

Nachstehend die erhaltenen Resultate:

1. Rohöl von Bitk'ow, sp. G. 0,7715 (15°C), Farbe lichtgrün, nach der Entfärbung konnte auch dieses Rohöl polarimetrisch untersucht werden. Resultat: (α) $D = \pm 0$.

Destillation:

Unter Normaldruck bis 150° C	= 41,75%	(α) $D = \pm 0$.
" " " " 150-250° C	= 39,30 "	" "
Bei 12 mm. Druck bis 250° C	= 13,40 "	" "
Rückstand	5,50 "	" "
Verlust	0,05 "	" "

Weder Rohöl noch Destillate waren aktiv.

2. Rohöl von Boryslaw-Tustanowice, spez. Gew. 0,816 (14°).
Farbe dunkelbraungrün, dick, fast salbenförmig.

Destillation:

Unter Normaldruck bis 150° C	= 4,7%	(α) $D = \pm 0$.
" " " " 150-250° "	= 19,6 "	" "

Bei 12 mm. Druck bis	200°	= 22,4 %	Spuren von Drehung.
" " "	200-250°	= 12,8 "	(α) $D = +0,56$.
			$\alpha D = +0,28$, $c = 50$, $l = 1$ dm.
" " "	250-280°	= 9,6 %	(α) $D = +1,6$.
			$\alpha D = +0,8$, $c = 50$, $l = 1$ dm.
Rückstand > 280°		3,2 %	
Verlust		0,7 "	

3. Rohöl aus Harkłowa, sp. G. 0,9029 (15°C), Farbe schwarzbraun, zähe, stark asphalhaltig.

Destillation:

Unter Normaldruck	- 150° C,	5,95 %	(α) $D = \pm 0$
" " "	150-250 "	16,80 "	" "
Bei 12 mm. Druck	- 200 "	20,80 "	" "
" " "	200-250 "	12,40 "	" "
			$\alpha D = +1,0$, $c = 100$, $l = 1$ dm.
" " "	250-290° C,	8,30 %	(α) $D = +2,7$
			$\alpha D = +0,9$, $c = 33,3$, $l = 1$ dm.
Rückstand	> 290° C,	31,40 %	- - - -
Verlust	-	1,34 "	- - - -

4. Rohöl aus Kosmacz, sp. G. 0,8672 (15°C), Farbe dunkel, fast schwarz, zähe, stark asphalhaltig.

Destillation:

Unter Normaldruck	- 150° C,	15,0 %	(α) $D = \pm 0$
" " "	150-250 "	17,6 "	" "
Bei 15 mm. Druck	- 200 "	13,4 "	(α) $D = +\text{Spur}$
" 13 "	200-250 "	11,0 "	(α) $D = +0,8$
			$\alpha D = +0,4$, $c = 50$, $l = 1$ dm.
" 13 "	250-280° C,	6,8 %	(α) $D = +1,8$
			$\alpha D = +0,6$, $c = 33,3$, $l = 1$ dm.
Rückstand	> 280° C,	34,0 %	- - - -
Verlust	-	2,2 "	

5. Rohöl aus Pasieczna, sp. G. 0,7778 (15°C), Farbe braun, durchsichtig.

Destillation:

Unter Normaldruck	- 150° C,	50,3 %	(α) $D = \pm 0$
" " "	150-250 "	35,9 "	" "

Bei 12 mm. Druck	-200° C,	7,7 ^o / ₁₀₀ , (α) D = ± 0
" " "	200-250 "	2,3 " (α) D = +0,6
		α D = +0,3, c = 50, l = 1 dm.
Rückstand	> 250 "	2,5 ^o / ₁₀₀ , — — — —
Verlust	—	0,3 "

6. Rohöl aus Schodnica, sp. G. 0,8432 (15° C) Farbe dunkel-
 olivenbraun.

Destillation:

Unter Normaldruck	- 150° C,	20,4 ^o / ₁₀₀ , (α) D = ± 0
" " "	150-250 "	22,6 " "
Bei 15 mm. Druck	- 200 "	17,9 " "
" 14 " "	200-250 "	12,8 " (α) D = +0,66
		α D = +0,33 ^o , c = 50, l = 1 dm.
" 14 " "	250-290° C,	7,8 " (α) D = +1,0
		α D = +0,5, c = 50, l = 1 dm.
Rückstand	— C,	18,0 ^o / ₁₀₀ , — — — —
Verlust	—	0,5 "

7. Rohöl aus Rogi, sp. G. 0,821 (15° C), Farbe dunkelbraun.

Destillation

Unter Normaldruck	- 150° C,	28,6 ^o / ₁₀₀ , (α) D = ± 0
" " "	150-250 "	24,7 " "
Bei 13 mm. Druck	- 200 "	16,4 " "
" 12 " "	200-250 "	6,4 " (α) D = +0,9
		α D = +0,45, c = 50, l = 1 dm.
" 12 " "	250-280 "	6,2 ^o / ₁₀₀ , (α) D = +1,15
		α D = +0,58, c = 50, l = 1 dm.
Rückstand	—	16,8 ^o / ₁₀₀ , — — — —
Verlust	—	0,9 "

8. Rohöl aus Urycz, sp. G. 0,886 (15° C), Farbe dunkelbraun.

Destillation:

Unter Normaldruck	- 150° C,	12,9 ^o / ₁₀₀ , (α) D = ± 0
" " "	150-250 "	20,5 " "
Bei 13 mm. Druck	- 200 "	19,0 " "
" 12 " "	200-250 "	13,2 " "
" 12 " "	250-290 "	10,4 " "

Rückstand	—	24,0%	—
Verlust	—	—	—

9. Rohöl aus Wańkowa-Breliców, sp. G. 0,8552 (15° C), Farbe dunkelbraun, fast schwarz, leichtflüssig, dünn.

Destillation:

Bei 12 mm. Druck .	67-150° C,	18,8%	(α) $D = \pm 0$
" " "	150-200 "	19,6 "	" "
" " "	200-250 "	13,6 "	" "
" " "	250-300 "	12,2 "	" "
Rückstand	> 300 "	35,44 "	—
Verlust	—	0,36 "	—

10. Rohöl von Wojtowa, sp. G. 0,8554 (15° C) Farbe dunkel-olivengrün.

Destillation:

Unter Atmosphärendruck	— 150° C,	9,4%	(α) $D = \pm 0$
" " "	150-250 "	28,8 "	" "
Bei 14 mm Druck . . .	— 200 "	25,4 "	" "
" 12 " "	200-250 "	11,7 "	(α) $D = +0,66$
			$\alpha D = +0,33, c = 50, l = 1$ dm.
" 12 " "	250-315° C,	10,0%	(α) $D = +1,56$
			$\alpha D = +0,78, c = 50, l = 1$ dm.
Rückstand	> 315° C,	14,0%	
Verlust	—	0,7 "	

Von den untersuchten aussergalizischen Rohölen erwies sich das pennsylvanische und das rumänische von Buştenari als inaktiv, das deutsche von Celle-Wietze dagegen aktiv, ich führe daher allein vom letztgenannten die nachstehenden Untersuchungsergebnisse an.

Rohöl von Celle-Wietze, sp. G. 0,9367 (15° C), schwer, zähe, fast schwarz.

Destillation:

Unter Atmosphärendruck	150-250° C,	4,8%	(α) $D = \pm 0$
Bei 13 mm. Druck . . .	— 200 "	15,4 "	" "
" 13 " "	200-250 "	14,8 "	(α) $D = +0,9$
			$\alpha D = +0,45, c = 50, l = 1$ dm.

Generated at University of Oklahoma on 2022-04-09 16:24 GMT / https://hdl.handle.net/2027/ustul.30132022.00660
 Public Domain in the United States; Google-digitized / http://www.hansitrust.org/access_ustul_00660

Bei 13 mm. Druck	250 280° C, 10,4 ⁹ / ₁₆ , (α) $D = + 1,3$ $\alpha D = + 0,65$, $c = 50$, $l = 1$ dm.
Rückstand	— 52,4 ⁹ / ₁₆
Verlust	— 2,2 „

Die russischen Rohöle wurden von RAKUSIN bereits untersucht und in stark verdünnten Lösungen teilweise aktiv befunden, doch wären noch weitere Untersuchungen sowohl über diese Rohöle, wie auch über die anderen, amerikanischen und rumänischen, erwünscht, und zwar nach dem Schema der galizischen, die bis jetzt in dieser Hinsicht jedenfalls am vollkommensten untersucht erscheinen.

Nachdem die galizischen Rohöle sowohl in physikalischer als auch in chemischer Hinsicht eine ausserordentliche Verschiedenheit ausweisen, so hatten diese Untersuchungen den Zweck, neben der Erforschung des Verhaltens dieser Öle dem polarisierten Licht gegenüber auch event. einen Zusammenhang zwischen ihren Eigenschaften, beziehungsweise ihrer Zusammensetzung und der optischen Aktivität festzustellen; denn die dafür bisher angegebenen Ursachen können uns, aufrichtig gesagt, nicht sonderlich befriedigen.

Wir beginnen mit den allgemeinen Folgerungen, die aus den oben mitgeteilten Untersuchungen zu ziehen wären, und zwar:

1. Entgegen den Ansichten PAWLEWSKI's, das; die galizischen Rohöle optisch inaktiv sind, muss man konstatieren, dass viele von ihnen sich durch eine ausgesprochene Aktivität auszeichnen und in dieser Beziehung, soviel bis jetzt bekannt ist, von anderen Rohölen nicht übertroffen werden (1).

(1) Prof. ENGLER führt zwar für Vacuum-Destillate des Erdöls von Bibi-Ejbat höhere Ziffern an, fügt jedoch daran die Bemerkung, dass ein in derselben Art untersuchtes galizisches noch höhere Werte ausgewiesen hat. Letzte Bemerkung war jedoch an eine Beschränkung geknüpft. In einer späteren Abhandlung (Petroleum II, 916) berichtete ENGLER, dass eine bei 240° C übergehende Vacuumfraktion des galizischen Erdöls, die sich durch besondere Schwere und Dickflüssigkeit auszeichnete, eine Rechtsdrehung von 25° (Sacharometergrade bei 200 mm. Rohrlänge) zeigte. In Kreisgraden und auf dass 100 mm. Rohr reduziert, entspricht das (α) $D = +4.33$ °. Dieses Resultat widerspricht durchaus nicht dem von mir gefundenen; denn die untersuchte Fraktion war in engeren Grenzen aufgefangen worden und scheint die drehende Substanz in konzentrierter Form enthalten zu haben. Ich stimme nämlich mit ENGLER darin überein, dass es wohl einzelne Individuen sein dürften, die die optischen Eigenschaften beim Erdöl bedingen.

2. Lichte, leichte Rohöle sind in der Regel inaktiv, schwere, dunkle dagegen in der Regel aktiv, doch kommen auch Ausnahmen vor.

3. Die Aktivität beginnt erst in den höheren Fraktionen, bei aktiven Rohölen sind erst die über 200°C bei 12-15 mm. Druck siedenden Fraktionen durch diese Eigenschaft ausgezeichnet und hat dieselbe die Tendenz der Steigerung mit den Siedetemperaturen. Den über 200°C siedenden Vacuum-Destillaten dürften ungefähr über 350°C bei Atmosphärendruck siedende Anteile entsprechen. Es gehören mithin die optisch aktiven Substanzen der Erdöle zu den höchstsiedenden (jedenfalls über 350°C) Bestandteilen derselben. Auf diesen Umstand ist bis jetzt nicht so strikte das Gewicht gelegt worden.

4. Soviel man aus dem allgemeinen Charakter der untersuchten galizischen Rohöle schliessen darf, sind es weder paraffinische, noch naphthenische Rohöle, die die optische Aktivität ausweisen; denn ein typisch naphthenisches Nr. 8 (Urycs) und typisch paraffinisches Nr. 9 (Wańkowa-Brelików) und aus der Serie der lichten Rohöle Nr. Nr. 2, 3 und 4 (Klenczany, Kryg, und Pagorzyna) weisen keine Aktivität aus, während man sonst ein ausgesprochen paraffinisches Nr. 2 (Boryslaw-Tustanowice) und ein ausgesprochen naphthenisches No. 3 (Harklowa) unter den aktiven Rohölen findet.

5. Es lässt sich jedoch unter den Aktivität ausweisenden Rohölen ein gemeinsames Merkmal darin ausfindig machen, dass diese Rohöle sich durch eine grössere Zähigkeit auszeichnen, die wieder ihrerseits mit einem höheren Gehalt an den asphaltigen und harzigen Substanzen zusammenhängt. Es sind das jene Rohöle, die man sonst als asphaltige bezeichnet. Ausgesprochene Repräsentanten solcher Öle in Galizien sind Harklowa und Kosmacz (Nr. Nr. 3 und 4) und das sind gerade Rohöle, die die grösste Aktivität ausweisen. Aber auch andere von diesem Typus finden wir unter den aktiven, wie Wojtowa, Rogi und Schodnica (Nr. Nr. 6, 7 u. 10) und nur das lichte mährische Rohöl aus Ungarisch-Brod macht darin eine Ausnahme. Diese Charakteristik ist mehr Erfahrungssache, als dass sie auf strikten Bestimmungen dieser Substanzen, von denen wir bis jetzt keine genaueren Kenntnisse besitzen, beruhen würde. Ein, wenn auch sehr angenähertes Kriterium für den Gehalt an asphaltigen und harzigen Substanzen ist ihre leichte Zersetzung während der

Destillation, die sich in den grösseren ausgewiesenen Verlustziffern während dieses Vorganges äussert.

Selbst bei Anwendung der bedeutenden Luftleere, unter der unsere Versuche gemacht wurden, ergeben sich bei diesen Ölen starke Verluste, die wir den andersgearteten Rohölen gegenüberstellen.

I	Rohöl von Borysl.-Tustanowice Verlust	0,7 %.
	„ „ Harklowa	1,34 „
	„ „ Kosmacz	2,2 „
	„ „ Schodnica	0,5 „
	„ „ Rogi	0,9 „
	„ „ Wojtowa	0,7 „
	„ „ Celle-Wietze	2,2 „
II	Rohöl von Uricz	0,00 %.
	„ „ Wańkowa-Brelików	0,36 „
	„ „ Pasieczna	0,20 „
	„ „ Bitków	0,05 „

Die erste Kolonne enthält stark aktive, die zweite nicht oder schwach aktive Rohöle.

6. Aus diesen Beobachtungen wollen wir durchaus nicht die Folgerung ziehen, dass es die asphaltigen und harzigen Stoffe sind, die den Erdölen den aktiven optischen Charakter verleihen; ¹⁾ denn wir kennen diese Stoffe noch gar nicht und bezeichnen sie mit einem vielleicht willkürlichen Kollektivnamen, wohl aber wollen wir die Tatsache feststellen, dass zwischen dem vermutlichen Asphalt-bezw. Harzgehalt der Rohöle und der optischen Aktivität ein gewisser Parallelismus besteht, der unter anderem sich auch darin zeigt, dass leichte und reine Rohöle (schon äusserlich als frei von diesen Substanzen kenntlich) keine optischen Drehungen verursachen ²⁾. Wir glauben jedoch andeuten zu können, dass dieser Zusammenhang darin

¹⁾ HOLDE hat diese Stoffe durch Tierkohle aus den Mineralölen kürzlich ausgeschieden und bei denselben ein geringes optisches Drehungsvermögen gefunden. «Über verharzte Produkte in den Mineralölen» aus dem Sitzungsprotokoll der Abt. für Mineralölchemie des Vereins der Chemiker.— Petroleum II, Jahrg., S. 898.

²⁾ Das eine scheinbare Ausnahme bedingende mährische Rohöl ist ein schweres und zähflüssiges und dürfte allem Anscheine nach, wenn auch nicht asphaltige, so doch harzige Substanzen enthalten, wie das in anderen Fällen Prof. HOLDE selbst bei raffinierten Schmierölen nachgewiesen hat.

bestehen könnte, dass in diesen, der Asphaltierung und Verharzung hinneigenden Rohölen terpen- und kolophenartige Kohlenwasserstoffe oder ihnen ähnliche Substanzen auftreten, ¹⁾ die hauptsächlich oder teilweise die Ursache der Rotation in Rohölen und ihren Produkten vorstellen.

Nicht unerwähnt darf auch gelassen werden, dass MARKUSSON in dem durch Destillation des Asphaltsandes von Derna in Ungarn erhaltenen Asphaltöl einen Rotationswert von $\alpha D = +2,3^\circ$ erhalten hat, viel höher als aus dem Seefelder Fischschiefer, dem $\alpha D = +0,9^\circ$ entsprach.

Wir sprechen damit eine neue Vermutung aus, die vorläufig ebensowenig begründet ist, wie die Ursache der Aktivität der Erdöle den Cholesterine zugeschrieben ist. Ja, wir können wohl behaupten, dass letztere Ansicht eigentlich noch weniger begründet ist; denn sie stützt sich nur darauf, dass die Ausgangssubstanz für Rohöle den Fetten (gleichviel ob animalischen oder pflanzlichen) entnommen wurde, und dass aus den cholesterin- und phytosterinhaltigen Fettstoffen durch Druckdestillation ein rechtsdrehendes öliges Zersetzungsprodukt (künstliches Erdöl?) gewonnen wurde (MARKUSSON). Nachdem einige Fette, besonders Wollfett und Fisch- und Lebertrane, sowie manche fette Öle, wie Rizinusöl, Olivenöl, Mohnöl, Sesamöl etc. (rechtsdrehend), dann Leinöl, Rüböl, Mandelöl, Nussöl etc. (linksdrehend) optische Drehungen ausweisen und dieselbe voraussichtlich den Cholesterinen (Phytosterinen) verdanken, so haben zuerst MARKUSSON ²⁾ und nach ihm besonders RAKUSIN ³⁾ die Folgerung abgeleitet, dass auch die geologischen Zersetzungsprodukte der Fette, als welche ja die Erdöle angesehen werden, ihre optische Aktivität derselben Substanz verdanken. RAKUSIN hat auch durch die sogenannte Tschugajew'sche Reaktion, MARCUSSON durch die Lieberman'sche Reaktion Erdöle auf die Gegenwart von Cholesterin geprüft und das Vorkommen desselben bestätigt. Dass

¹⁾ ZALOZIECKI «Über terpenartige Kohlenwasserstoffe im Erdöl», Dinglers polytechn. Journ., Bd. 293, S. 115.

²⁾ Chemiker Ztg. XXX, p. 788 und XXXI, p. 419.

³⁾ RAKUSIN «Über den Cholesteringehalt der Fette und Erdöle und den wahrscheinlichen genetischen Zusammenhang zwischen denselben», Chemiker Ztg. XXX, S. 1041-1042. RAKUSIN, II. Mitteilung im Nieftianoje Dielo (russisch) 1906 p. 1250. Derselbe Verfasser «Die Cholesterinfrage in der Erdölchemie», Petroleum, II. Jahrg. S. 798.

diesser Beweis wenig stichhältig ist, hat schon CHARITSCHKOW¹⁾ nachgewiesen und dargetan, dass eine Reihe anderer, im Erdöl enthaltener Körper obige Farbenreaktionen liefern. Andererseits wäre es doch leicht, einen festen, hochschmelzenden, unzersetzbar siedenden und charakteristischen Körper, wie es das Cholesterin ist, in dem Erdöl festzustellen, ja selbst zu isolieren, wenn es darin in nennenswerten Mengen vorhanden wäre.

Die Beständigkeit des Cholesterines macht es wenig wahrscheinlich, dass es in Erdölen seine Form ändert, event. in den von MARKUSSON²⁾ vorausgesetzten Cholesterilenen auftritt, ebenso dass es noch in esterartiger Form zu finden wäre, und daher kann die Rechtsdrehung des Petroleums schwer von dem linksdrehenden Cholesterin abgeleitet werden; wenn man nicht gewaltsame und nicht leicht erklärliche Eingriffe voraussetzt³⁾.

Nachdem RAKUSIN die aus russischen Abfalläugen gewonnenen Petroleum-Naphthensäuren optisch aktiv befunden hat α_m 200 mm. Rubr. 0,55 VENTZKE-Grade, was ungefähr 0,2 Kreisgraden entspricht. — will er dieselben gleichfalls zur Erklärung der optischen Aktivität herbeiziehen. Obwohl MARKUSSON⁴⁾ in den Schmieröl-Naphthensäuren selbst beträchtlichere Rotationen festgestellt hat, und zwar in der Fraktion bis 260° (α) $D = +0,38$ und in der Fraktion 260—350° C (α) $D = +1,62$, so nimmt er jedoch keinen Anstand, diesen Befund den Verunreinigungen der Naphthensäuren zuzuschreiben. Übrigens sprechen dagegen die Versuche von RAKUSIN selbst, die doch in gut raffinierten Produkten (Schmierölen) bedeutende optische Aktivität festgestellt haben, obwohl diesen Produkten zweimal (durch Schwefelsäure und Natronlauge) Gelegenheit gegeben war, sich von den Naphthensäuren zu befreien.

Desgleichen müssen wir den Ansichten NEUBERG's⁵⁾, dass die Aktivität der Erdöle teilweise durch Spaltungsprodukte von Proteinstoffen verursacht sein kann, die richtigen Einwendungen MARKUSSON's entgegenhalten, dass die aus der Fäulnis von

(¹⁾ «Zur Frage über die Cholesterinreaktion der Naphtha und ihrer Destillate» in *Neftianojc Dielo* (russisch) 1906, p. 1250 und II Mitteilung, *ibid.* 1906, p. 1388.

(²⁾ *Chemiker Ztg* XXXI, p. 421.

(³⁾ Ich meine hier die Druckedestillation als Erdöl bildendes Agens, von der später die Rede sein wird.

(⁴⁾ *Chemiker Ztg* 1907, S. 421.

(⁵⁾ *Biochemische Zts.* 1906. Bd 1, S. 368.

Eiweissstoffen entstandenen Oxy- und Amidosäuren und daraus durch desamidierende Hydrolyse gebildeten stickstofffreien aktiven Fettsäuren, die ihrerseits zur Bildung aktiver Kohlenwasserstoffe Veranlassung gegeben haben, niemals im Zwischenstadium leicht ausgewaschen werden konnten, dann aber die Aktivität der leicht flüchtigen Bestandteile bedingt hätten, was den Tatsachen widerspricht; denn nicht diese, sondern die hoch und höchst siedenden Bestandteile des Erdöles zeigen optische Aktivität.

Dagegen wollen wir auf andere Substanzen hinweisen, die enge mit der in Rede stehenden Frage verknüpft sein können. Es ist dies das Bitumen der Braunkohle, das ist die durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln aus bituminöser Braunkohle dargestellte Substanz. Nach Untersuchungen von Prof. WALDEN ¹⁾ besitzt das rohe Braunkohlenbitumen der Webauer Braunkohle eine bedeutende Rechtsdrehung von $(\alpha) D = +10$, und daran ändert nichts die Beobachtung von ENGLER ²⁾, dass das gebleichte Montanwachs HOYENS keine merkliche Drehung ausweist, denn durch den Darstellungsprozess konnte sie verloren gegangen sein. Dagegen ist für die angeregte Anschauung von grosser Wichtigkeit der Befund ENGLER'S ³⁾, dass das KRÄMER'SCHE Seeschlickbitumen, das bekanntlich von diesem Forscher als Ausgangsmaterial für die Erdölbildung angesehen wird, als stark rechtsdrehend erkannt war, und zwar 1. Destillat $6,3^\circ$ (Sach.), 2. Destillat $9-12^\circ$ (Sach.). Von Wichtigkeit ist auch die Entdeckung WALDEN'S ⁴⁾, dass fossile Harze, Fichtelit, Hartit, Krantzit und Retinit mitunter sehr starke Rechtsdrehung zeigten, und sein Hinweis darauf, dass es Materialien sind, die Jahrtausende lang die optische Aktivität bewahrt haben.

Alle diese Substanzen stehen dem Erdöl jedenfalls näher, als das Cholesterin, auch im Lichte des genetischen Zusammenhanges betrachtet, und ihre ausgesprochene Rechtsdrehung sollte doch in erster Linie zur Erklärung der nämlichen optischen Eigenschaften der Erdöle herbeigezogen werden.

Diese, wie es uns scheint, wahrscheinlichste Erklärung der

¹⁾ «Optische Aktivität und Entstehung des Erdöls» II. Chemiker Ztg XXX, p. 1168.

²⁾ «Zur Frage der Entstehung des Erdöls» Chemiker Ztg XXX, p. 711.

³⁾ ENGLER. «Beiträge zur Chemie und Physik der Erdölbildung» Petroleum II, p. 851, Fussnote.

⁴⁾ Chem. Ztg XXX, p. 1168, «Optische Aktivität etc.».

Ursachen optischer Aktivität der Erdöle leitet uns auf die Frage der Entstehung derselben hinüber. Wir wollen keinesfalls weit-schweifende Kombinationen über das Woher und Wie anstellen, sondern beschränken uns auf einige allgemeine Andeutungen, die sich in manchen Fällen mit denen hervorragender Forscher auf diesem Gebiete decken, in anderen ihnen widersprechen werden.

Es wird die grossen Verdienste des ausgezeichneten Forschers der Erdölbildungsprozesse der Herrn Geheimrat ENGLER in nichts schmälern, wenn wir seine etwas einseitig gestellte Bildungs-theorie des Erdöls freier und in manchen Punkten anders interpretieren werden. Wir möchten erstens nicht Fette allein für das Erdöl verantwortlich machen und schon gar nicht Fette ausschliesslich höherer Tiere, wie ja manche voraussetzen glauben, sondern neben dem Fette auch andere, gegen die erste Fäulnis widerstandsfähige, organische Substanzen, gleichviel ob animalischer oder pflanzlicher Herkunft, mithin Wachse, Wachs-fette, Harze, Gummiharze etc. Wir vertreten die Ansicht, dass der von POTOMÉ so trefflich genannte Faulschlamm oder Si-propel uns am ungezwungensten die reichliche Anlagerung zu erklären in der Lage ist. Diese Ansicht deckt sich so ziemlich mit der von G. KRÄMER und SPILKER ¹⁾ angenommenen bezüglich des Seeschlickes und des darin enthaltenen Algenwachses, und auch ENGLER ²⁾ neigt derselben neuerdings zu, nachdem er in dem zersetzten Schlamm der Wasserblüte (*Microcystes flos aquae*) eine Anreicherung von Fett wahrgenommen hat.

Wir können uns den Faulschlamm als eine Anreicherung des widerstandsfähigen, organischen Detritus sowohl tierischer, wie pflanzlicher Herkunft der Makro- und Mikrobewelt vorstellen, worin durch eine teilweise faulige Gärung sowohl die Eiweiss-stoffe, als auch die Kohlenhydrate teilweise aufgezehrt und in gasförmige Stoffe: Wasser, Kohlensäure, Ammoniak, Methan, Schwefelwasserstoff, etc., aufgelöst wurden, dagegen die resistenten: Fette, Fettsäuren, Wachs, Wachs-fette, Harze und Gummiharze zurückgeblieben sind, durch fortschreitende Über-lagerung und damit verbundenen Luftabschluss der auflösen-den Zersetzung (Verwesung) entgangen sind und das eigent-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges., Berlin, Bd. 32, p. 2940 und Bd. 35, p. 1212, auch Chemiker Ztg XXXI, 675.

²⁾ ENGLER «Beiträge zur Chemie und Physik der Erdölbildung», Petroleum II. Jahrg., S. 913.

liche Material für den anhebenden Bituminisationsprozess geliefert haben.

Vor Jahren noch habe ich darauf hingewiesen ¹⁾ und ganz deutlich diese Abstufung in dem allmählichen Zersetzungs Vorgang der fossilen Fettstoffe unterschieden. Bei der damaligen beschränkteren Auffassung des Erdölbildungsmaterials habe ich das Produkt dieser ersten Phase des Zersetzungs Vorganges der Fette als Adipocere oder Leichenwachs unterschieden.

Es steht nichts im Wege, unter Änderung der Bezeichnung in Faulschlamm oder Sapropel diese rezente Bildung auf das gefaulte Zersetzungsprodukt des Tier- und Pflanzenkörpers im allgemeinen auszudehnen.

Nennen wir daher das eigentliche Bildungsmaterial für Erdöl oder im allgemeinen für alle bituminösen Substanzen Faulschlamm, so kann uns die Analogie desselben als rezente Bildung mit dem Torf gestattet sein, was auch seinerzeit von mir zum Ausdruck gebracht wurde. Ebenso wie Torflager durch Überlagerung mit Sedimentgesteinen und Druckwirkungen in den unermesslich langen Zeiträumen der geologischen Epochen einem spezifischen Zersetzungsprozess, der Verkohlungs, unterworfen wurden, ebenso hat auch das Ausgangsmaterial für die Bitumina — der Faulschlamm — unter ähnlichen geologischen Wirkungen, Druck und Zeit den spezifischen Zersetzungs Vorgang erlitten, den wir als Bituminisation bezeichnen. Derselbe hat eben zur Bildung von Erdöl und seinen Verwandten geführt, deren Lager wir als ebenso autochthon bezeichnen müssen, wie die der Torf- und Kohlenlager, mit der sonst unwesentlichen Einschränkung, dass Erdöl als flüssiger Körper zur Ortsveränderung leichter befähigt war, als die feste Kohle.

Wir schliessen einen Destillationsvorgang bei der Erdölbildung vollständig aus, auch eine gewaltsame Spaltung der Fettsäuremoleküle mit darauffolgender Wiedervereinigung durch Kondensation und Polymerisation der ursprünglichen Zersetzungsprodukte. Wir können in diesem Punkte nicht mit Prof. ENGLER über einstimmen, der die Spaltung von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen mit wechselnden Mengen sauerstoffhaltiger Reststoffe, wie sie durch Abbau der Fettreste bis zum Stadium von Mineralwachsen resultieren, auf eine gewaltsame Reaktion unter

¹⁾ ZALOZIECKI «Über die Entstehung von Erdöl und Erdwachs», Dingl. polyt. Journal, Bd. 280, p. 5, 69, 85, 133.

Wirkung von Wärme und Druck zurückführen will ¹⁾. Wir müssen festhalten an der Ansicht des allmählichen Abbaues der Fettsäurereste (event. Wachssäure- und Harzsäurereste), die einer von uns vor Jahren ²⁾ als das Merkmal des Bituminisationsprozesses bezeichnet hat. Nicht als Produkt der Destillation irgend welcher Art, sondern als allmählicher Abbaurest des komplizierten Fettsäure- etc. Moleküles müssen wir das Erdöl ansehen; wir stimmen darin mit KRAMER und SPILKER ³⁾ überein und differenzieren das Erdwachsstadium als möglich², wenn auch nicht notwendige Erscheinung in dem grossen Bituminisationsprozesse, den wir nur unter der Wirkung geologischer Agentien (Zeit, Druck, Gesteinsmaterial etc.) sich abspielen lassen ⁴⁾. Die Analogie zwischen den Kohlengrubengasen und den Erdgasen, den steten Begleitern des Erdöles und Erdwachses, eine Analogie, die ins einzelne geht, ist die stärkste Stütze dieser Anschauung. Würden Kohlenlager durch allmählichen (geologisch-chemischen, wenn man so sagen darf) Abbau des Cellulosemoleküls in immer kohlenstoffreichere, chemisch komplizierte Stoffe verwandelt, ohne dass man zu deren Erklärung gewaltsame Eingriffe nötig hätte, einfach dadurch, dass sich einfache Gasmolekeln nach und nach abstiessen und die Restmolekeln teilweise sich zu komplizierteren Gebilden kondensierten, so ist kein Grund vorhanden, bei der Entstehung der Erdwachs- und Erdölsubstanz der Zersetzung eine andere Deutung zu geben. Ein allmählicher Abbau der ursprünglichen Moleküle mit Ausscheidung einfachster gasförmiger Bestandteile, wobei sich ein Teil der zersetzten Kohlenwasserstoffreste (ebenso auch der ungesättigten Kohlenwasserstoffgase) polymerisieren und kondensieren konnte in verschiedenen Verhältnissen, scheint uns die natürlichste Erklärung des Erdölbildungsprozesses in seinem letzten Stadium d. h. des Bituminisationsprozesses zu sein.

¹⁾ ENGLER. «Beiträge zur Chemie und Physik der Erdölbildung». Petroleum II, p. 913.

²⁾ ZALOZIECKI. «Über die Entstehung von Erdöl und Erdwachs». Dingl. polyt. Journal. Bd. 280, p. 5, 69, 85, 133.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. Berlin. Bd. 32, p. 2940, und Bd. 35, p. 1212, auch Chemiker Ztg., XXXI, 675.

⁴⁾ Wir müssen an dieser Stelle gegen den Ausspruch RAKUSIN's, dass CHARITSCHKOW der erste auf den eminenten geologischen Faktor «die Zeit» bei der Erdölbildung hingewiesen hat, Stellung nehmen, denn darauf war schon viel früher nachdrücklich hingewiesen worden, so unter anderen auch von ZALOZIECKI in seiner hier mehrmals zitierten Arbeit.

Eine wichtige Stütze findet diese Anschauung in der Entdeckung der optischen Aktivität der Erdöle. Die optische Aktivität muss nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse bereits in den Ursprungssubstanzen vorhanden gewesen sein, oder aber könnte den ursprünglichen racemischen Körpern zugeschrieben werden. Eine Bildung optisch aktiver Substanzen aus inaktiven durch chemische Spaltungs- und Verbindungsprozesse müssen wir, wie das richtig Prof. WALDEN des längeren auseinandersetzt, ausschliessen. Die optische Aktivität, die wir heute an Erdölderivaten beobachten, ist der Rest dieser Eigenschaft, die den ursprünglichen Substanzen innewohnt hat, oder der Rest derjenigen, die bakterielle Spaltung racemischer Ursprungssubstanzen in dem Anfangsstadium während des Prozesses der fauligen Gärung hervorgerufen hat. Jedenfalls ist diese Annahme gerechtfertigt durch Befunde optischer Aktivität in fossilen Bitumen und spricht geradezu gegen gewaltsame Zersetzungen und für allmähliche Abbauvorgänge, die ja Kondensationen und Polymerisationen, die Prof. ENGLER zur Erklärung der hochsiedenden viskosen Bestandteile der Erdöle benutzen will, nicht ausschliessen.

Für die Tatsache, dass einige Erdöle keine, die anderen eine verhältnismässig bedeutende Aktivität ausweisen, mit allen Übergängen, kann entweder eine Verschiedenheit des Ursprungsmaterials oder aber das geologische Alter zur Verantwortung gezogen werden. Es sind z. B. die ältesten devonischen pennsylvanischen Erdöle optisch fast unwirksam, dagegen die jüngeren russischen miocänen bis pliocänen relativ stark wirksam, schliesslich die galizischen, dem älteren Tertiär und der Kreide gehörigen, teils wirksam, teils unwirksam; vielleicht würde sich auch da eine striktere Abhängigkeit von dem Alter der Ölschichten ableiten lassen, wenn die Zugehörigkeit der einzelnen Ölhorizonte den einzelnen geologischen Formationen strikter nachgewiesen wäre. Auf jeden Fall darf das geologische Alter als mitbestimmender Faktor nicht vernachlässigt werden, obwohl andererseits kein zwingender Grund vorliegt, das Mischungsverhältnis der Grundsubstanzen für das Erdöl, der von Poroné genannten „Urmaterialien der Petrolea“, überall gleichwertig annehmen zu müssen. Naturgemäss wird ein optisch aktiveres Erdöl nach derselben geologischen Zeitreihe eine grössere

Aktivität behalten, als ein optisch weniger aktives, wenn die Einwirkungssphäre keine überaus verschiedene war.

Auf jeden Fall ist die Erforschung der optischen Aktivität der Erdöle ein neuer und bedeutender Anstoss zur Weiterentwicklung der hochinteressanten und hochwichtigen Frage der Bildung des Erdöls und seiner Verwandten gewesen. Den besten Beweis davon liefert eine förmliche Flut von Arbeiten und Beiträgen von seiten der hervorragenden Vertreter dieser Wissenschaft. Durch diese grosse Konkurrenz der berufensten Mitarbeiter wird der gesunde Kern der Frage jedenfalls früher herausgeschält werden; denn die Forschungsbewegt sich gegenwärtig auf rein experimentellen Bahnen und hat somit den einzig richtigen Weg, der zur Erforschung der Wahrheit führt, eingeschlagen. Wird auch das Ziel nicht sogleich oder nicht sobald erreicht, so wird jedenfalls die Kenntnis des Erdöles und seiner Produkte, sowie seine vielseitigen Beziehungen zu den vermutlichen Rohmaterialien grosse Bereicherung erfahren und die dafür aufgewendete Arbeit ist gewiss nicht umsonst verschwendet worden.

The spaces may be so much reduced that water diffuses with difficulty. In solid hard cohesive minerals it may be impossible for the water to get into the interior. In organic tissues water may creep through the pores when these are very small, and may even separate the individual particles to some extent. This power possessed by water has long been known. It acts early and quickly in some tissues, and a rise of temperature follows the expenditure of force in expanding the tissue.

The tissue expands as the water is absorbed. It is well to note, however, that the water absorbed by wood causes expansion, up to a certain point, and then imbibition goes on without any apparent change in bulk.

When, on the other hand, one attempts to dry wood, or allow recently cut wood to become dryer, then for a time, at least, no contraction takes place; when the evaporation goes beyond a certain stage, then contraction ensues, which may be considerable. The permeability of many substances to gases depends in part on the quantity of water present. Air will be kept practically out by a thin layer of water. It must be remembered, however, that water absorbs air, and emits it again under favourable circumstances, so, then, water enters or leaves without in any way affecting the volume.

The wood, having reached the limit, is often, if not always, in the water-logged condition. Desiccation is not, at once, followed by a collapse, not before the tissues have parted with a good deal of water, or to put it in another way, the water absorbed opens out the tissue into which water continues to flow for some time after the full expansion.

The following tables give the results of absorption of Petrol by several sections of wood (I), II, III, IV.

Table V gives the absorption of Methylated spirits for comparison.

Table VI gives the absorptive power of rocks. One has regard to the fact that a higher temperature and the gaseous state would be attended with different results.

Lastly, Table VII gives the absorption power of woods when immersed in water for comparison.

The pressure in each case was that of the atmosphere, and temperature about 50° F. (10° C). The first time of drying affects materially the permeability of woods. Woods lose their moisture

after exposure under favourable circumstances (*d* dry atmosphere etc.) but they are apt to take up moisture easily from the atmosphere. So that the weight varies to some extent from day to day, in our climate. The oil used was a fluorescent classified variety of Petrole, the specific gravity of which was ascertained for ordinary pressures and temperature. The volume was ascertained by a modified arrangement in which Mohr's pipe was used with a glass receiver. (Armstrong).

ABSORPTION OF WOODS AND ROCKS

The following table gives the result of an experiment with some pieces of wood 5 cms. long, 2.5 cms. broad, and 2.5 cms. deep. Most of the pieces had been lying so long that they were very well seasoned. It is well-known, however, that wood is apt to increase or diminish according to the condition of the atmosphere, but the weight compared with the entire weight becomes very considerable in green or recently hewn timber after it is cut.

TABLE I.

	Weight before immersion in Petroleum	Weight after removal, 24 hours afterwards	Increase
Red Deal	17.08	19.05	1.98
Red Pine	20.51	23.15	2.64
Irish Oak	28.50	28.13	0.08
American Oak (Quercus)	21.85	23.60	1.75
White Deal	13.39	15.78	2.39
Pitch Pine	20.62	22.29	1.56
Yellow Pine	11.00	12.67	1.67
Irish Ash (Fraxinus)	20.48	23.40	2.80
Elm	22.02	26.20	2.42

A slight increase in the transverse measurements showed in some woods. 30 c.c. of Petrol weighed 25.70 grammes.

After a further period of 2 days in Petrol:—

Ulmus gained further 1.45 grs. Red deal 0.08, American Oak 0.54, Danzig Oak 0, Pitch Pine 0.96 gr., Red Pine 1.33, Irish Oak 0, Irish Ash 1.54 gr., Yellow Pine 1.33, White Deal 1.38.

TABLE II.

Pieces of woods of the same kinds as before were placed in turpentine :

	Weight before immersion	Weight after 14 days immersion	Increase
Red Deal	20.17 gr.	25.30	4.87
Red Pine	19.05	26.37	7.32
Irish Oak	26.80		
American Oak	20.01	25.42	5.41
White Deal	13.32	21.06	7.74
Pitch Pine	20.85	25.08	4.23
Yellow Pine	12.48	21.54	9.06
Irish Ash	20.95	27.91	6.96
Elm (Ulmus)	17.27	26.18	8.91

TABLE III.

The pieces of wood given in Table I were kept in Petroleum for 12 days, and weighed, results :

			Increase
Quercus	21.85	gave 28.67	6.82
Yellow Pine	11.00	16.60	7.60
Red Pine	20.51	25.65	5.14
Native Ash	20.48	26.45	5.97
White Deal	13.39	19.63	6.29
Danzig Oak			
Elm	22.02	28.64	6.62
Red Deal	17.08	21.50	4.42
Pitch Pine	20.625	24.20	3.57

TABLE IV.

Petroleum

Sizes 5 X 2.5 X 2.5	Weight before immersion	After 10 days immersion
1. Hickory (American)	21.20	25.75
2. Quartered Oak (Quercus)	18.67	22.11
3. Satin Walnut (America)	17.45	20.91
4. „Plain“ Oak (America)	20.05	22.51
5. Tobasco Mahogany	16.53	19.37
6. Ash (Fraxinus) Quebec	20.41	23.90
7. Kause Pine	17.05	21.27
8. (American) Black Walnut	17.80	21.58

	Weight before immersion	After 10 days immersion
9. <i>Taxus Baccata</i> (Ireland)	19.28	20.50
10. Mahogany (Africa)	23.05	25.05
11. <i>Fagus Sylvatica</i> (Ireland)	21.38	27.31
12. <i>Quercus Sp.</i> (Austria)	23.16	22.93
13. Teak (Rangoon)	16.52	17.90
14. Hazel Pine (America)	16.32	26.03
15. Mahogany (Cuba)	21.62	23.17
16. <i>Ulmus R.</i> (America)	22.04	25.04
17. Teak (Java)	24.20	25.26
18. <i>Populus Sp.</i> (America)	10.20	13.62
Bass Wood.		
19. <i>Acer Pseudoplatanus</i> (Ireland)	18.88	28.63
20. Red Wood (California)	10.87	15.62

TABLE V.

Methylated Spirits

	June 4th	June 8th	Increase
1. Hickory (America)	22.00	25.63	3.63
2. Quartered Oak Sp (America)	19.60	24.49	4.86
3. Walnut (Satin)	17.21	21.21	4.00
4. <i>Quercus Sp.</i> (America)	19.58	22.71	3.13
5. Mahogany (Tobasco)	16.52	20.20	3.68
6. <i>Fraxinus Sp.</i> (Quebec)	20.60	24.16	3.56
7. Kause Pine	17.06	21.80	4.74
8. Walnut (Bk.) (America)	18.33	22.18	3.85
9. <i>Tanus baccata</i> (Ireland)	18.49	28.02	9.53
10. Mahogany (Africa)	24.20	27.70	3.50
11. <i>Fagus Sylvatica</i> (Ireland)	20.55	31.00	10.45
12. Austrian Oak (<i>Quercus</i>)	20.44	25.51	5.07
13. Teak (Rangoon)	16.35	22.71	6.36
14. Hazel Pine (America)	15.30	22.83	7.53
15. (Cuban) Mahogany	21.88	26.27	4.39
16. Rock Elm (<i>Ulmus</i>) (America)	20.13	25.42	5.29
17. Teak (Java)	23.63	26.68	3.05
18. <i>Populus</i> (America)	9.84	13.15	3.31
Bass Wood.			
19. <i>Acer pseudoplatanus</i> Ireland	18.75	32.83	14.08
20. Red Wood (California)	11.33	16.33	5.50

Generated at University of Oklahoma on 2022-04-09 16:24 GMT / https://hdl.handle.net/2032/10307/10307-us-google

TABLE VI.

Rocks Absorption of Petrol

	First weight	After 5 days	Difference
1. Marble	71.90	72.10	0.20
2. Tephrite Lava (Puy de Dome Auvergne)	15.45	16.14	0.69
3. Basalt Lava (Niedermendig C. Coblenz)	41.7	43.27	1.57
4. Quartz, Susswasser Mussendorf (Bonn)	10.85	10.95	0.10
5. Gabbro Radanthal C. Bonn	20.10	19.68	less weight
6. Lorss Rheinthal C. Bonn	17.11	21.33	+22
7. Karpathen Sandstein	50.45	50.62	= 0.17
8. Toadstone Kaiserstuhl (Baden).	17.10	17.32	0.22
9. Talcose Granite (St. Gothard)	51.24	51.65	0.41
10. Coral Rag (White Jura)	45.18	46.67	1.51
11. Trass Brohlan Rhein	31.10	39.78	8.68
12. Fossil Wood (Baltic Prov.)	10.77	10.97	0.20
13. Saccharine Marble	63.52	63.58	0.06
14. Chloride Schist	42.20	42.25	—
15. Granite Neustadt am Hartz	56.42	56.65	0.23
16. Talc Slate Tyrol	40.45	40.62	0.17
17. Serpentine Florence	113.72	116.62	2.90
18. Trachyte Siebengeberge	60.73	62.47	1.74
19. Obsidian Lipari Islands	24.44	24.43	0
20. Aymestry Limestone	26.63	26.65	—
21. Trachyte Rhine	34.52	35.04	0.52
22. O. R. Sandstone, Cromarty	25.83	26.70	0.87
23. Red Marl, Leicester	31.58	32.90	1.32
24. Chalk, Kent	20.25	24.35	4.09
25. Arcose Trias Vosges	34.14	34.30	0.16
26. Peat Ireland	55.50	70.32	14.82
27. Galway Granite	51.60	51.75	—
28. Carboniferous Limestone	92.68	62.72	—

ABSORPTION POWER OF WOODS.

A series of discs, one inch thick in each case, were obtained and sections were made perpendicular to each disc, and along certain of the annular rings. In this way a series of sectional rings were obtained each containing several annular rings. The rings were introduced into water and the degree of expansion noted, and the amount of the increase in weight which gives the amount of water. The cracks in such cross sections show irregularity as due to the drying, and the absorption varies much. The following gives the absorption in the case of these sections :

	Weight each outer ring gained in proportion to first weight
Poplar	$\frac{1}{2}$
Ash	$\frac{1}{4}$
Larch	$\frac{1}{5}$
Lime	$\frac{1}{4}$
Beech	$\frac{1}{6}$
Sycamore	$\frac{1}{4}$

Proportion of various gains

66 : 65 : 50	: 50 : 100	inner
50 : 14 : 12	: 14 : 10	"
33 : 22 : 12 $\frac{1}{2}$: 50 : —	"
25 : 14 : 18 $\frac{1}{2}$: 25 : 25	"
16 : 0 : 12 $\frac{1}{2}$: 16 : 25 $\frac{1}{2}$	outer
10 : 20 : 25	: 0 : —	"

The lime and the poplar were the greenest, but had been allowed to dry for some time. The outer ring of the lime had been in water when its diameter was increased by two inches. Then it was allowed to dry.

The absorptive powers, greatest for the innermost ring in the Poplar; outermost ring in the Ash; innermost ring in the Larch; inner and outer ring in the Lime; outer and middle ring in the Beech; middle ring in Sycamore.

The following Table represents the absorptive powers of a series of circular sections made in the case of discs of some

trees. In each case the amount absorbed by the outermost ring, which in every case, except the Poplar, had the bark on its outside, is given as a fraction of its weight before being immersed.

Outer sections were
increased in weight by

Sycamore	$\frac{1}{4}$
Ash	$\frac{1}{2}$
Larch	$\frac{2}{3}$
Beech	$\frac{2}{5}$
Poplar	$\frac{2}{3}$
Lime	$\frac{1}{2}$

Proportion of fluid absorbed
in 30 hours

25 : 40 : 50 : 100 : -- : --	inner
3 : 2 : 2 : 2 : 3 : --	"
84 : 50 : 35 : 28 : -- : --	"
10 : 4 : 8 : 9 : 7 : 3 $\frac{1}{2}$	"
56 : 53 : 72 : 60 : 189 : --	"
2 : 2 : 1 : 1 : 3 : --	"

June 12th. The gain of the outer ring, during the last eighteen hours, is again given in each case, and then follow the proportions.

	Proportion of its weight gained	Proportional amount for each ring
Sycamore	$\frac{1}{40}$	2 : 6 : 4 : 1 <i>b</i> greatest
Ash	$\frac{1}{25}$	4 : 6 : 6 : 2 : 1 : <i>b</i> and <i>c</i> greatest
Larch	$\frac{1}{25}$	4 : 2 : 2 : 3 : 2 : outer greatest
Lime	$\frac{1}{25}$	32 : 33 : 100 : 71 : 70 : Middle ring greatest, external least
Beech	$\frac{1}{98}$	42 : 65 : 52 : 176 : 100 : 125 Innermost rings greatest
Poplar	$\frac{1}{12}$	85 : 47 : 35 : 40 : 100

Innermost is still greatest, but outermost comes next.

Fitting of Rings:

Lime.—2nd fits into 1st unevenly, very tightly near the ends of the long diameter; loosely in some other parts; (3) fits loosely but unevenly into (2), (4) fits tightly into (3), and (5) fits tightly into (4).

Poplar.—All the sections fit loosely.

Beech.—All the sections fit loosely.

Ash.—Fits for the most part loosely, but in first and second rings (1-2 and 2 and 3) there is a wider fissure at certain places.

Larch and Sycamore fit loosely. The Larch evenly and the Sycamore unevenly.

Taking the thin outer rings of Small Lime Tree (*Tilca*).

	Gain was	And proportion for each was to original weight	And amount for each was weight for weight
Lime . . .	2 $\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	5
Larch . . .	2 $\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	5
Sycamore . . .	1 $\frac{3}{4}$ ounces-more than	$\frac{1}{2}$	3 $\frac{1}{2}$

Taking Larch as 1, Sycamore was 0.7.

The rate of absorption for Small Linden was:

Linden.—Outer 50 : 66 : 60 : 55 : 71 inner.

The central part drank up a third more water in 24 hours than the outer.

Or taking outer as 1, *b*. had 1.3; *c*. 1.2; *d*. 1.1; *e*. 1.4.

Inner rings fit loosely into each other, but (*b*) fits very tightly into (*a*).

. . .

The measurements have been given in some detail in order to show that the woods are different in powers of absorption the farther from or nearer, they are to the outer part of the trunk. It remains to be seen whether the degree of absorption is nearly approached to this by petrolé, turpentine, benzol and other substances. This I propose to determine later. The weights of wood specimens quickly diminish after removal from water,

turpentine and petrole, so that it was found necessary to weigh them immediately after withdrawal. The effects of high pressures on the absorption of water and aqueous solutions as tried up to 200 lbs. At. pressure, but the effects on the absorption of petrole have not yet been tried by me.

PRAKTISCHE BRENNVERSÜCHE UND PHOTOMETRISCHE PRÜFUNG AN LEUCHTPETROLEUM

VON
CURT PROESSDORF.

EINLEITUNG

Der zuverlässigste Maßstab für die Beurteilung des Brennwertes von Leuchtölen ist die Vornahme praktischer Brennversuche.

Über diese Brennversuche existieren nun aber in der Fachliteratur leider nur sehr wenig Daten, die zwar als Anhaltspunkte bei der Durchführung photometrischer Messungen einigen Wert besitzen, im übrigen aber kaum ausreichend sind, um den untersuchenden Chemiker, der seine Brennproben nach Möglichkeit der „Praxis“ anzupassen bestrebt ist, einzig und allein als Richtschnur zu dienen.

Ebenso haben die bisher in den Petroleumanalysen veröffentlichten Angaben über die Brennfähigkeit und Leuchtkraft der einzelnen Handelspetrole nur teilweise praktischen Wert, denn einesteils sind dieselben zu unvollständig, um als das tatsächliche Spiegelbild des Verhaltens der Handelspetrole auf den im praktischen Gebrauch befindlichen Petroleumlampen gelten zu können, andererseits sind sie nicht kontrollierbar, da meist in den betreffenden Analysen nur die nackten Zahlen über Leuchtkraft und Ölverbrauch der untersuchten Leuchtöle angegeben, seltener die angewandten Brenner- und Zylindertypen bezeichnet, niemals aber Daten über den eigentlichen Untersuchungsgang der Brennversuche zu finden sind, die dem nachprüfenden Chemiker das Exempel auf die Richtigkeit der Untersuchungsergebnisse doch ganz wesentlich erleichtern würden.

Praktische Brennversuche und photometrische Prüfungen von Leuchtölen haben nach meiner Überzeugung nur dann reellen praktischen Wert.

wenn I. alle in der Praxis gebräuchlichen Brennertypen und Zylinderformen, soweit sie als gangbarstes Lampenmaterial angesprochen werden, zu den Brennversuchen herangezogen werden;

wenn II. alle jene Einwirkungen auf die Brennfähigkeit und Leuchtkraft des Petroleums auf der Lampe berücksichtigt werden, wie sie durch Brenner-Konstruktion und Zylinderform hinsichtlich Luftzufuhr, Brenner-Brückenhöhen, Zylinder-Kropfhöhen, Zylinder-Schnürweiten und den sich hieraus ergebenden, für die Brennfähigkeit und Leuchtkraft des zu untersuchenden Leuchtöls weitaus massgeblichen Abständen zwischen Dochtrohrende und Zylinderkniff bedingt sind;

wenn III. eine Nachprüfung der erhaltenen Untersuchungsergebnisse dadurch ermöglicht ist, dass ausser genauesten Angaben der Eigenart und der Masse des angewandten Lampenmaterials auch der ganze Untersuchungsgang quasi als „Leitfaden“ mit in die Analyse hineingewebt wird.

Einen solchen Leitfaden für die praktischen Brennversuche und photometrischen Prüfungen von Leuchtpetroleum möchte ich hier niederlegen und damit meinen Herren Fachcollegen meine zahlreichen Erfahrungen nicht vorenthalten, die ich im Laufe der letzten Jahre auf dem Gebiete praktischer Lampenphotometrie zu sammeln Gelegenheit hatte.

Ich unterscheide bei meinen praktischen Brennversuchen

A. Vorarbeiten und B. Hauptarbeiten.

Die Vorarbeiten teile ich ein in:

1. Wahl des Lampenmaterials,
2. Zusammensetzung der Lampen.

Die Hauptarbeiten umfassen die Photometrie der Lampen.

Die Wahl des Lampenmaterials zergliedere ich in:

1. Wahl der in der Praxis gebräuchlichsten Brenner,
2. Wahl der in der Praxis gebräuchlichsten Zylinder.

DIE WAHL DER IN DER PRAXIS GEBRÄUCLICHSTEN BRENNER.

Die im Handel und Haushalt für die Petroleumbeleuchtung in Frage kommenden Brenner sind:

I. Rundbrenner,

II. Rundbrenner mit Brandscheibe,

III. Flachbrenner.

Insbesondere sind, was Brenner-Grösse anbetrifft:

a) Die 14 linigen Rundbrenner,

b) Die 15 linigen Rundbrenner mit Brandscheibe,

c) Die 5 linigen Flachbrenner, einerlei, ob mit Aufsteck- oder Bayonettverschluss-Obertheil auf Basis der bei den Lampenfabriken und den Lampenhändlern eingezogenen Erkundigungen am weitesten verbreitet und fast in jedem Haushalte zu finden.

Nun haben aber diese Petroleumbrenner, jeder für sich, wesentlich von einander abweichende Luftzuführungs-Konstruktion, welche naturgemäss die Brennfähigkeit und Leuchtkraft eines Petroleums mehr oder weniger günstig beeinflusst.

Die konstruktive Eigenart dieser verschiedenen Brenner festzustellen, war eine meiner ersten Aufgaben, und ich hatte mich deshalb an die deutschen Lampenfabriken gewandt mit der Bitte, mir ihre gangbarsten Brennerfabrikate für meine weiteren Untersuchungen zur Verfügung zu stellen. In liebenswürdigster Weise sind fast alle Lampenfabriken meinem Wunsche nachgekommen, und so konnte ich an Hand von ca. 150 Brennerfabrikaten aller Grössen feststellen, dass

I. allen 6—16 linigen Rundbrennern vier Konstruktions-typen,

II. allen 10—30 linigen Rundbrennern mit Brandscheibe hauptsächlich zwei Konstruktions-typen,

III. allen 3—14 linigen Flachbrennern hauptsächlich eine Konstruktions-typen zu Grunde liegen.

Diese 7 Brennertypen, als Vertreter des in der Praxis gebräuchlichsten Brenner-Materials bilden zunächst auch für die Beurteilung des Brennwertes der Handelspetrole die Basis meiner Brennversuche und da, wie schon bemerkt, die 14 linigen Rundbrenner, die 15 linigen Rundbrenner mit Brandscheibe und die 5 linigen Flachbrenner am weitesten verbreitet sind, so habe ich diese Brennergrössen zu meinen praktischen Brennversuchen heranzuziehen und spreche daher nunmehr diese Versuchsbrenner an, als:

A. von Rundbrennern:

Brennertyp I. 14 liniger Rundbrenner, ohne Innenröhrchen (a), mit offenem Mantel (b), (Fig. 1).

Brennertyp II. 14 liniger Rundbrenner, mit Innenröhrchen (a), mit offenem Mantel (b), (Fig. 2).

Brennertyp III. 14 liniger Rundbrenner, ohne Innenröhrchen (a) mit verengtem Mantel (b), (Fig. 3).

Brennertyp IV. 14 liniger Rundbrenner, mit Innenröhrchen (a), mit verengtem Mantel (b), (Fig. 4).



Fig. 1.



Fig. 2.

B. von Rundbrennern mit Brandscheibe:

Brennertyp V. 15 liniger Rundbrenner, mit flacher Stif-Brandscheibe (Fig. 5).

Brennertyp VI. 15 liniger Rundbrenner, mit perforiertem Brandscheibenhütchen, (Fig. 6).



Fig. 3.



Fig. 4.

C. von Flachbrennern:

Brennertyp VII. 5 liniger Flachbrenner, mit Bayonettverschluss-oder mit Aufsteck-Oberteil, (Fig. 7).

Über die Luftzuführungs-Konstruktion dieser Brennertypen habe ich noch einige erklärende Bemerkungen zu machen:

Zur Beförderung der Luftzuführung bei den Flachbrennern dient das **Bayonnettverschluss- oder Aufsteck-Oberteil**, welches aus einer halbkugelförmigen, geschlitzten Kappe besteht, deren Öffnung stets in einer bestimmten Entfernung vom Flachdochtröhrende abstehen muss, wenn die Lampe gut brennen soll. Deshalb ist bei den praktischen Brennversuchen in erster Linie auf den korrekten Sitz des Kappenoberteils auf der Brennergalerie Wert zu legen, wennmöglich nur Brenner mit Bayonnettverschluss-Oberteil zu benutzen, wodurch ein fester und richtiger Sitz der Brennerkappe an und für sich schon gewährleistet ist. Die **Rundbrenner** mit Brandscheibe haben äussere und innere Luftzuführung. Die flache Stiftbrandscheibe hat den Zweck, den inneren Luftstrom an ihrer unteren Fläche zu bre-



Fig. 5.



Fig. 6.



Fig. 7.

chen, sodass derselbe von innen nach aussen auf die Flamme stösst, diese tulpenartig ausbaucht und ihr somit einen grösseren Lichteffect verleiht. Erhöht wird dieser Lichteffect noch durch Gestaltung der Brandscheibe in Form eines perforierten Hütchens, welches auf das Brandrohr aufgesteckt wird. Der innere Luftstrom wird dadurch quasi gesiebt und damit gleichmässiger der Flamme zugeführt. Die gewöhnlichen Rundbrenner haben ebenfalls äussere und innere Luftzuführung. Der bekannteste von ihnen ist der Brennertyp L (Fig. L), der bis auf den heutigen Tag seit 1870 weitverbreitete **WILL und WESSEL'sche „Kosmosbrenner“**, der s. Zt. mangels anderer Leuchtölprovenienzen für das spezifisch leichtere pennsylvanische Leuchtpetroleum konstruiert wurde, welches eine starke Luftzufuhr benötigt.

Die spezifisch schwereren europäischen Leuchtöle brauchen nun, infolge ihrer chemischen vom pennsylvanischen Petroleum wesentlich abweichenden Konstitution, zu einer einwandfreien Verbrennung auf der Lampe nicht, wie bisher allgemein in Fachkreisen angenommen wurde, eine stärkere, sondern, wie auch STEPPANOW festgestellt hat, eine bei gleichem Luftzug geringere Luftzufuhr. Aus diesem Grunde haben die meisten Lampenfabriken seit Jahren ihre Rundbrenner-Fabrikate, mit Rücksicht auf die stark aufblühende europäische Petroleumindustrie, mit verringerter Luftzuführung konstruiert, d. h. sie haben die Luftzuführungsgänge der „Kosmosbrenner“, nämlich den inneren, vom Dochtrohr umschlossenen Hohlraum durch Anbringung eines Röhrchens oder Metallstäbchens verkleinert, und auch den bisher offenen Mantel, der als Teil der Brennergalerie um das Dochtrohr herumliegt, teilweise verengt. So konstruierte Brenner entsprechen dem sogenannten „Reformbrenner-Typ“ (Fig. 4. Brennertyp IV.) und repräsentieren das sich in der Praxis am besten bewährende Brenner-Material, das den Lampenhändlern wie dem Publikum nicht genug empfohlen werden kann.

Unverständlicherweise verringern manche Lampenfabriken an ihren Rundbrenner-Fabrikaten oft entweder nur die innere Luftzufuhr (Fig. 2 a.), oder nur die äussere Luftzufuhr (Fig. 3 b.).

Auch diese Brenner, die massenhaft im Handel und Gebrauch sind, müssen also mit zu den praktischen Brennversuchen herangezogen werden. Die Nachteile dieser nur teilweisen Verringerung der äusseren oder inneren Luftzufuhr zeigen sich im ersten Falle in einer unruhigen, stark zackigen und zum Russen neigenden Flamme, im anderen Falle in einer oft schmaleren flackernden Flamme. Dabei ist gleichgültig, welche Petroleumprovenienz auf der Lampe gebrannt wird.

Dem Luftzuführungskasten unter der Brennergalerie (Fig. 4 c.), der mit dem hohlen Innenröhrchen in Verbindung steht und der direkten Luftzufuhr zur Flamme dienen soll, spreche ich jede Bedeutung ab. Ich habe an unzähligen Brennproben festgestellt, dass Rundbrenner ohne diesen Luftzuführungskasten den gleichen Lichteffect geben wie Rundbrenner mit Luftzuführungskasten.

Für die Brennversuche von weiterem massgeblichen Einfluss ist die Brenner-Brückenhöhe bei den 14 linigen Versuchsbrennern.

Unter dieser versteht man die senkrechte Entfernung des Dochtrohrendes bis zum Boden der Brennergalerie, da, wo der Zylinder aufsitzt. Man ermittelt diese Entfernung am besten, wenn man einen Millimeterstab auf den Brennergalerieboden senkrecht aufsetzt und mit dem Auge vertikal über das Dochtrohrende nach dem Millimeterstab hinvisiert.

Bei meinen Ermittlungen an den mir zur Verfügung gestellten Rundbrennern habe ich festgestellt, dass die 14 linigen Rundbrenner ohne Unterschied der Konstruktion mit verschwindend wenig Ausnahmen eine Brenner-Brückenhöhe von 31—32 mm., meist aber 32 Millimeter haben, und es erscheint mit Rücksicht auf eine einheitliche und den vergleichenden Brennversuchen am besten dienliche Arbeitsweise sehr empfehlenswert, wenn zu den praktischen Brennproben 14 linige Rundbrenner der oben genannten 4 Konstruktionstypen herangezogen werden, welche eine Brennerbrückenhöhe von 32 Millimeter haben.

Für den die Brennversuche kontrollierenden Chemiker ist es ferner von wesentlicher Bedeutung, wenn in der Analyse die Handelsmarken der benutzten Versuchsbrenner, sowie auch möglichst deren Fabrikanten namentlich angeführt werden.

DIE WAHL DER IN DER PRAXIS GEBRÄUCHLICHSTEN ZYLINDER.

Bei den Flachbrennern, die ich benutzt habe, kommen bauchige Zylinder (Fig. 8.) in Frage, um dem Luftzug die Richtung auf die Flamme zu geben. Man unterscheidet in der Praxis Vollbauch- und Schmalbauch-Zylinder; letztere haben den Vorteil, dass deren ausgebauchter Teil etwas plattgedrückt ist, dadurch die Zylinderwände gleichmässiger erhitzt werden und nicht so leicht springen.

Im übrigen werden mit beiden Zylindern annähernd gleiche Lichteffekte erzielt, und es ist daher von untergeordneter Bedeutung, ob zu den Versuchen mehr oder weniger ausgebauchte Zylinder angewandt werden. Die Rundbrenner mit Brandscheibe bedürfen infolge ihrer Konstruktion ebenfalls weiter, teilweise bauchiger Zylinder. Fast jedem Brennerfabrikat dieser Typs haben die Lampenfabriken eigens dazu passende Zylinder konstruiert. Demgemäss müssen zu den Brennproben natürlich diejenigen Zylinder benutzt werden, die zu den Versuchsbren-

nern gehören. Beispielsweise benutze ich zum 15 linigen „Herold“-Brenner den 15 linigen „Herold“-Zylinder.

Die gewöhnlichen Rundbrenner benötigen Zylinder mit starker Einschnürung oder Verjüngung des unteren Zylinderrohrteiles, um eine möglichst innige Berührung des durchstreichenden Luftstroms mit der Flamme herbeizuführen.

Man unterscheidet in der Praxis 4 Zylinderformen, die tatsächlich am weitesten verbreitet sind, nämlich:



Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 10.

Fig. 11.

Fig. 12.

1. der „Kniff-Zylinder, dessen zylindrisches Rohr von dem sogenannten „Kropf“, dem unterem Zylinderteile durch eine scharfe Einschnürung, den sog. „Kniff“ scharf abgegrenzt ist, (Figur. 9);

2. der „Kalthoff-Zylinder“, nach dem Namen des Erfinders, oft aber auch irrtümlich „Reform“-Zylinder genannt, dessen zylindrisches Rohr sich in seinem unteren Drittel nach dem „Kropfe“ zu konisch verjüngt und, sich wieder wenig erweiternd, auf dem Kropfe aufsitzt, (Figur 10);

3. der „Heitchen“-Zylinder, eine Erfindung des Physikers HEITCHEN in Charlottenburg, dessen zylindrisches Rohr sich in seiner unteren Hälfte nach dem Kropfe zu stark verjüngt und dessen Schnürweite am Kropfe am engsten ist (Figur 11);

4. der „Olex“-Zylinder, eine Erfindung des Ingenieurs Dr. V. ROHL der Aktiengesellschaft für österreichische und unga-

rische Mineralölprodukte in Wien, der eine glückliche Vereinigung von Kniff-Zylinder und Heitchen-Zylinder darstellt und dessen sich in seiner unteren Hälfte nach dem Kropfe zu schwach verjüngender Zylinderrohrteil vom Kropfe selbst durch einen scharfen Kniff enger Schnürweite abgegrenzt ist (Figur 12).

Hierbei sei betont dass der Heitchen-Zylinder und der Olex-Zylinder den Namen „Reform-Zylinder“ in vollstem Masse verdienen, denn in der Tat werden mit diesen beiden Zylindern bei blendend weissem Licht wesentlich höhere Kerzen, stärken erzielt als mit den Kniff-Zylindern und den Kalthoff-Zylindern.

Für vergleichende Brennversuche wissenswert sind bei Verwendung der 14 linigen Kniffzylinder:

a) die Zylinderhöhe. Dieselbe schwankt meist zwischen 260—270 mm.

b) der Durchmesser des Zylinderrohres. Derselbe beträgt meist 27—30 mm.

Für die Brennproben sind stets gleich hohe und im Zylinderrohrdurchmesser gleich weite Kniffzylinder zu benutzen, wenn gleich auch geringe Abweichungen von einigen Millimetern in der Handelsware unberücksichtigt bleiben können, da sie zwar die Luftzuflussgeschwindigkeit vergrössern bzw. verkleinern, aber auf Lichteffect der Flamme noch keinen Einfluss haben.

Einen desto grösseren Einfluss auf die Flamme und deren Leuchtkraft haben dagegen:

c) die Zylinder-Einschnürungsweite, d. i. der innere Durchmesser der Zylinder am Kniff (meist 23—25 Millimeter).

d) die Zylinder-Kropfhöhe, d. i. die Entfernung vom unteren Zylinderrande bis zur Einschnürung bzw. dem Kniff.

Dieselbe beträgt meist 48—50 mm. selten über 50 mm. Der Praxis entsprechend sind demnach Brennversuche mit Kniff-Zylindern der gebräuchlichsten Schnürweiten und Kropfhöhen anzustellen, um deren Einwirkung auf die Flamme und deren Leuchtkraft kennen zu lernen. Die Kalthoff-Zylinder sind meist 280 mm. hoch und in Einschnürungsform und Weite selten unterschiedlich, ebenso sind die Heitchen-Zylinder und Olex-Zylinder, jeder für sich, in Kropfhöhe und Einschnürungsweite nicht unterschiedlich. Deren Zylinderhöhe beträgt 300 mm.

Diese Feststellungen basieren auf Messungen an über 500

Diese Brennprobe III. und ihre photometrischen Ergebnisse zeigen im Vergleich zu Brennprobe I. den Einfluss der Zylinder-Kropfhöhe auf die Brennfähigkeit und Leuchtkraft des untersuchten Petroleums.

Der Abstand des Zylinderkniffs vom Dochtrohrende ist hier 2 mm. grösser als bei Brennprobe I.

Brennprobe IV: (vier Lampen), 14 liniger Rundbrennertyp I-IV mit Kniffzylinder Kropfhöhe = 50 mm., Schnürweite = 25 mm.

Diese Brennprobe IV. und ihre photometrischen Ergebnisse zeigen im Vergleich zu Brennprobe I. den Einfluss einer grösseren Zylinder-Kropfhöhe und Einschnürungsweite zugleich auf die Brennfähigkeit und Leuchtkraft des untersuchten Petroleums.

Brennprobe V. (vier Lampen) 14 liniger Rundbrennertyp mit I-IV Kalthoff-Zylinder.

Brennprobe VI. (vier Lampen), 14 liniger Rundbrennertyp I-IV mit Heitchen-Zylinder.

Brennproben VII. (vier Lampen) 14 liniger Rundbrennertyp I-IV mit Olex-Zylinder.

Diese Brennproben V-VII und ihre photometrischen Ergebnisse zeigen den Einfluss der Form des Zylinders auf die Brennfähigkeit und Leuchtkraft des untersuchten Petroleums unter sich, sowie im Vergleich mit den photometrischen Ergebnissen der Brennproben I-IV die Überlegenheit der Heitchen-Zylinder und Olex-Zylinder gegenüber den Kniff-Zylindern und Kalthoff-Zylindern hinsichtlich einer blendendweissen Flamme und grösseren Leuchtkraft.

Brennprobe VIII (drei Lampen).

15 liniger Rundbrenner mit flacher Stift-Brandscheibe. 15 liniger Rundbrenner mit perforiertem Brandscheibenhütchen. 5 liniger Flachbrenner, möglichs mit Bayonettverschluss-Oberteil.

Diese Brennprobe VIII und ihre photometrischen Ergebnisse zeigen die Vorteile der perforierten Hut-Brandscheibe gegenüber der flachen Stiftbrandscheibe, sowie die Brennfähigkeit des untersuchten Leuchtpetroleums auf dem gebräuchlichsten Flachbrenner.

Über den Einfluss der verschiedenen Kropfhöhen und Einschnürungsweiten der Zylinder, sowie über die Einwirkung der Zylinderform und der Luftzuführungskonstruktion der Brenner auf den Luftzutritt und dessen Geschwindigkeit, kann ich mich

hier der Kürze der Zeit wegen leider nicht weiter verbreiten. Ich verweise daher diesbezüglich nur auf das hervorragende und s.Zt mit der Nobel-Prämie ausgezeichnete Werk STEFFANOW'S: „Grundzüge der Lampentheorie“, mit dessen Übertragung ins Deutsche sich Herr Dr. AISENMANN-Bukarest ein Verdienst und den Dank aller Fachkollegen erworben hat.

Ich komme nunmehr zur Durchführung der Brennversuche und photometrischen Prüfungen des zu untersuchenden Petroleum und treffe für jede Brennprobe folgende Massnahmen:

Vier gleichförmige und gleichgrosse möglichst weite Lampen-Bassins werden mit 600 ccm. des zu untersuchenden Leuchtöls gefüllt; für jede Gesamtprüfung neue, vorher getrocknete, gewöhnliche Rundflachdochte aus Baumwolle werden in die Brenner derart eingezogen, dass das Dochtrohr völlig ausgefüllt wird. Dann werden die Brenner auf die Bassins aufgeschraubt. Für den 5 linigen Flachbrenner benutzt man natürlich ein kleines Bassin und einen locker gewebten Flachdocht, während für die Brandscheibenbrenner diejenigen Dochte angewandt werden, die zu den Versuchsbrennern gehören. Nach mehrstündigem Stehen haben sich die Dochte voll Brennstoff gesaugt und man beseitigt nunmehr alle eventuellen Unebenheiten der Dochtenden durch glattes Beschneiden oder besser durch Absengen der Dochtenden bis auf das Dochtrohrende mit einem glühenden Bandeisens. Hierauf wird jede Lampe bis zur zweiten Decimale gewogen. Nach Lüftung des Versuchszimmers werden die Lampen nunmehr gleichmässig angezündet und dann die Versuchszylinder aufgesteckt. Die Flamme jeder Lampe wird im Laufe der ersten Viertelstunde nach und nach auf die grösstmögliche Flammenhöhe eingestellt und nach Verlauf einer weiteren Viertelstunde (also eine halbe Stunde nach dem Anzünden) das erste Mal photometriert. Die Lampen bleiben dann vollständig unreguliert, sich selbst überlassen und werden nach 2 stündigem, 4 stündigem Brennen und vor Ablauf der 6-ten Brennstunde abermals photometriert. Nach 6 Stunden Brennzeit werden die Lampen ausgelöscht und nach dem Erkalten der Lampenteile abermals gewogen. Aus der Gewichts-differenz vor und nach dem Brennen wird der Ölverbrauch pro Stunde ermittelt.

Während der Brennzeit ist auf die Farbe der Flammen, sowie auf etwa wahrnehmbaren Geruch zu achten und die Wahrnehmungen mit in die Analyse einzutragen. Nach dem Auslösch-

der Lampen sind Beobachtungen über Dochtverkohlung anzustellen und ebenfalls in der Analyse zu vermerken, ob die Verkohlung stark, schwach oder normal war.

Nach Beendigung der Brennprobe wird der Petroleumrest jeder Lampe ausgegossen, die Dochte vorsichtig ausgedrückt und die Dochtkrusten beseitigt. Dann werden die Lampen mit den bereits gebrauchten Dochten wieder in bekannter Weise zur nächsten Brennprobe vorbereitet.

In einem dunklen, mattgeschwärzten, nicht zu kleinen Raume, der gut ventiliert sein muss, werden die photometrischen Messungen vorgenommen.

Zur Bestimmung der Leuchtkraft dient am besten das Prof. Dr. O. LEONHARD WEBER'sche Photometer mit LUMMER-BRODHUN'scher Prismenkombination. Als Vergleichslichtquelle ein dazugehöriges Benzinlämpchen, dessen Flammhöhe genau auf 20 mm. entsprechend einer Hefnerkerze eingestellt wird. Zur Speisung des Benzinlämpchens benutze ich ausschliesslich das sogenannte „Stellin“ der Vereinigten Benzinfabriken, Bremen, dem der Ruf einer gleichmässigen, guten Qualität vorausgeht.

Die Aufstellung der Versuchslampe erfolgt der Einfachheit der Rechnung halber 100 Centimeter entfernt vom Photometer derart, dass die vorher gekennzeichnete Mitte des Dochtrohres der Versuchslampe genau einen Meter von der Milchglasplatte des Photometers entfernt ist.

Die photometrischen Messungen werden der Kontrolle halber viermal hintereinander ausgeführt und aus den gefundenen Zahlen das arithmetische Mittel gezogen. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde, 2 Stunden, 4 Stunden und vor Ablauf der 6 Stunde werden die Messungen wiederholt, die Lichtstärken der einzelnen Lampen aus den gefundenen Zahlen berechnet und das arithmetische Mittel dieser Einzel-Lichtstärken als das Gesamtergebnis: die mittlere Lichtstärke des untersuchten Petroleums auf der Versuchslampe angesprochen.

Schliesslich wird noch der Verbrauch pro Hefnerlichtstunde berechnet.

Bezüglich der Berechnungen der Lichtstärken und der allgemeinen photometrischen Messungen verweise ich im übrigen auf die jedem Photometer beigegebene Gebrauchsanweisung.

Für den kontrollierenden Chemiker ist es von unbedingter Notwendigkeit, dass in der Analyse das angewandte Photometer,

die Lichteinheit die Vergleichs-Lichtquelle, die für die Berechnung der Lichtstärken in Frage kommenden Konstanten und die Berechnungsformel für die Lichtstärke des zu untersuchenden Leuchtpetroleums mit angegeben werden.

Damit beende ich mine Betrachtungen über praktische Lampenphotometrie.

Indem ich mich noch bereit erkläre, jedem meiner Herren Fachkollegen das gesamte Lampenmaterial für eine praktische, nach den eben geschilderten Grundsätzen geleitete Prüfung des Leuchtpetroleums auf den gebräuchlichsten Petroleumlampen zu verschaffen, beschliesse ich meinen Vortrag mit der Überreichung einer vollständigen und übersichtlichen schematischen Darstellung einer meiner Brennproben und photometrischen Messungen.

VERGLEICHENDE PHYSIKO-CHEMISCHE BETRACHTUNGEN ÜBER KAVKASISCHE UND RUMÄNISCHE ERDÖLE.

VON
M. A. RAKUSIN

I. EINLEITUNG.

Die Erdöle des Kaukasus war ich so glücklich, einer ziemlich eingehenden physiko-chemischen Untersuchung unterziehen zu können. Vom Bibi-Eibat allein stellte das Geologische Kommité zu St. Petersburg in dankenswerter Weise 55 Erdöle zu meiner Verfügung. Ferner untersuchte ich auch die Erdöle aus Anapa, Balachane, Berekey, Binagade, Grosny und der Heiligen Insel. Bei alle diesen Untersuchungen interessierten mich, wie ich bereits a. a. O. erwähnte, hauptsächlich nur Fragen der physiko-chemischen Erdölgeologie.

Die in letzter Richtung ausgeführten Studien habe ich zu einer besonderen Monographie zusammengefasst, die das Geologische Kommité mir gestattete, den Lesern deutscher Zunge früher bekannt zu geben, als die laufenden Nummern der „Nachrichten des Geologischen Kommités“ erscheinen.

Ich kann mich, mit Rücksicht auf das Gesagte, in der vorliegenden Abhandlung mit Erörterung rein spezieller Fragen begnügen, ohne auf grundlegende Tatsachen allgemeinen Charakters einzugehen.

Bereits in meiner Schrift „Die Untersuchung der Erdöle“ (Braunschweig, 1906.) teilte ich mit, dass die Ergebnisse meiner optischen Untersuchungen der kaukasischen Erdöle im grossen Ganzen recht gut mit den Daten der Geologen übereinstimmen.

In der erwähnten Monographie „Beiträge zur physiko-chemischen Erdölgeologie“ habe ich an der Hand eines sehr grossen Zahlenmaterials (s. o.) gezeigt, dass das genauere physiko-chemische Studium der Erdöle oft den Untersuchungen der Geo-

logen eine gewisse Richtung geben, und dass auch umgekehrt die Geologie den Chemiker auf manchen wichtigen Gedanken bringen kann. Eins muss man aber betonen, dass der chemische Sinn der gewonnenen Daten unwiderleglich ist, und dass, wo scheinbare Widersprüche zwischen der Chemie und der Geologie vorliegen, durch nachträgliche Studien zu suchen ist, woran diese Widersprüche liegen, bzw. welche Ursachen dieselben erklären könnten. Schon so mancher der erwähnten Widersprüche hat von verschiedenen Seiten sowohl theoretische, als experimentelle Erklärung gefunden, und habe ich hierüber bereits a. a. O. berichtet.

Die Bedeutung der bei der Untersuchung der kaukasischen Erdöle gewonnenen Tatsachen in ihrer ganzen Tragweite lässt sich wohl kaum abschätzen. Wir stehen ohne Zweifel vor einem neuen Zweig der begreifenden Naturwissenschaften, namentlich der physiko-chemischen Erdölgeologie.

Es lag mir der Gedanke nahe, auch den rumänischen Erdölen, die bekanntlich in nahezu denselben geologischen Verhältnissen liegen, wie die kaukasischen, eine eingehende optisch-chemische Studie zu widmen¹⁾. Bei Gelegenheit des III. internationalen Petroleum-Kongresses suchte ich diese Studie abzuschliessen, und ist das mir bereits gelungen. — Ich untersuchte insgesamt 6 rumänische Rohöle aus den Gegenden: Buştenari, Campina und Sărata, und verdanke ich die wertvollen Rohölmuster der ausserordentlichen Liebenswürdigkeit des ausgezeichneten rumänischen Erdölforschers, Herrn Dr. S. ALEXMAN. — Die Untersuchung geschah nach meinem üblichen Arbeitsschema, nur habe ich ausnahmsweise beim Beginn der Arbeit gewusst, welchen geologischen Formationen die zu untersuchenden Rohöle angehören. Wir wollen nun, im weiteren sehen: 1) wie sich die Chemie der rumänischen Erdöle zur Geologie derselben verhält, und 2) in welcher Beziehung die physiko-chemischen Daten der rumänischen Erdöle zu den der kaukasischen stehen.

¹⁾ Eine Abhandlung «Über optisch leere Erdöle Rumäniens» befindet sich zur Zeit unter der Presse.

II. OPTISCHE UNTERSUCHUNG DER ROHEN ERDÖLE RUMÄNIENS

Ehe ich auf dieses Kapitel genauer eingehe, will ich sagen, dass ich den rumänischen Erdölen die erste vorläufige Mitteilung bereits im vorigen Jahre widmete, und zwar im Journal der Russischen Phys.-Chem. Ges. 1905, p. 1273. In diesen erfuhr ich, dass auch ENGLER und LUDWIG nach dem Erscheinen obiger Mitteilungen Studien über rumänische Erdöle ausführten. Hoffentlich werden sich unsere Arbeiten recht gut ergänzen, denn mich interessieren, wie gesagt, nur chemisch-geologische Fragen, wie solche sich aus den bekannten 3 geogenetischen Kennzeichen der Erdöle ergeben, und zwar: aus den Verkohlungskonstanten der Rohöle, der Aktivität der Destillate und dem Verhalten derselben gegen die Tschugajew'schen Cholesterinreagentien.

Wie wir bald sehen werden, haben die rumänischen Erdöle die erwähnten Kennzeichen mit den übrigen Erdölen der Welt gemein.

Die Verkohlungskonstanten der rohen Erdöle geben dem Chemiker genügende Begründung zur Aufstellung einer Skala des geologischen Alters der untersuchten Erdöle, und müssen theoretisch die auf Grund der geologischen Beobachtungen und der physiko-chemischen Erdölforschung aufgestellten Skalen übereinstimmen, wie das zum Beispiel bei meinen ersten Untersuchungen der kaukasischen Erdöle auch tatsächlich der Fall war.

Aus der Tabelle II sehen wir, dass die Daten der Chemie mit denen der Geologie scheinbar auseinander gehen. Die Verkohlungsperioden der untersuchten Erdöle müssen im Verhältnisse der Verkohlungskonstanten stehen, das geologische Alter, wenn es nur eine Funktion der Verkohlungsperiode wäre¹⁾, müsste dieselbe Gesetzmässigkeit aufweisen, und doch ist das nicht der Fall.

Welche Ursachen können diesen scheinbaren Widerspruch erklären? Es kann, wie es scheint, 3 Ursachen geben: 1) können in der Erde Mischungen der natürlichen Filterfraktionen stattfinden; 2) können in der Erde isolierte Erdölbas-

¹⁾ Das ist, wie wir jetzt wissen, nicht der Fall.

TABELLE I.

Die Verkohlungskonstanten ¹⁾ der rumänischen Erdöle.
(Versuchsanordnung)

No. der Objekte	Namen der Objekte, ihre Herkunft etc.	Farbe	Diehrols- mus	Verhalten im Polarimeter bei t in m/m				Anmerkungen
				200	100	75	50	
1	Cămpina-Rohöl (Plyocan) * 1 ^o / ₂ Lös. in C ₆ H ₆	braungrün orangefot	stark *	—	Spur Licht	mattes Feld	—	
2	Bușteni-Rohöl (Plyocan) * 1 ^o / ₂ Lös. in C ₆ H ₆	braungrün braunrot orangegelb	* * deutlich	—	—	undurchlässig für den Strahl	—	
3	Cămp-Rohöl (Obermyocan) * 1 ^o / ₂ Lös. in C ₆ H ₆	braungrün orangefot	stark *	—	—	undurchlässig	—	
4	Fușinari-Rohöl (Oligocan) * 1 ^o / ₂ Lös. in C ₆ H ₆	schw.-braun orangefot	latent stark latent	—	—	undurchl.	—	
5	Sărata-Rohöl (Plyocan) * 1 ^o / ₂ Lös. in C ₆ H ₆	schw.-braun weinstrot gelborange	latent stark stark	—	—	undurchl.	—	
6	Cămp-Rohöl (Tiefer Myocan) * 1 ^o / ₂ Lös. in C ₆ H ₆	braungrün orangefot gelb	* * *	—	—	mattes Feld	—	

Aus dieser Tabelle ergeben sich nur folgende Verkohlungskonstanten für rumänische Erdöle (Tabelle II), die wir nun mit den Verkohlungskonstanten der kaukasischen Erdöle vergleichen wollen.

¹⁾ Dieser Ausdruck wäre vielleicht dem Ausdruck «Undurchsichtigkeits-Koeffizient» vorzuziehen, weil letzterer mit dem Begriff der «Durchsichtigkeit» tangiert.

TABELLE II.
Die Verkohlungskonstanten rumänischer Erdöle.
(Zusammenfassung der Daten).

No. der Objekte	Fundorte	Geologische Formationen	D ± 5°C.	Verkohlungskonstanten in %, % der C ₁₀ H ₈ Lösungen. (Vergl. Tab. I).	Anmerkungen
1	Cămpina	Plyocän	0,8380	$\frac{3}{2} \frac{0}{0}$	Die geologischen Daten und Fundorte für die letzten 4 Rohöle gab mir Herr Dr. Ainsiman in dankenswerter Weise an. Die geologischen Daten für die ersten 2 Rohöle entnahm ich der Schrift von Popovici.
2	Buștenari	Oligocän	0,8415	$\frac{2}{2} \frac{0}{0}$	
3	Cămpina	Obermyocän	0,8734	$\frac{3}{4} \frac{0}{0}$	
4	"	Tiefer Myoc.	0,8843	$\frac{2}{15} \frac{0}{0}$	
5	Buștenari	Plyocän	0,8568	$\frac{2}{14} \frac{0}{0}$	
6	Sărata	"	0,8534	$\frac{1}{2} \frac{0}{0}$	

sins auftreten. Wenn wir also beispielweise 6 Fundorte untersuchen, so kann es vorkommen, dass nicht alle Fundorte miteinander korrespondieren, sondern nur einige untereinander, etwa gruppenweise etc. Auf ähnliche Schlüsse kam ich z. B. bei der Untersuchung von 11 Erdölen aus dem Fergan'schen Gebiet¹⁾. 3) kann die Möglichkeit von sekundären Lagerstätten vorliegen.

Letzterer Umstand scheint für die untersuchten Erdöle Rumäniens ganz besondere Geltung zu haben. Wenigstens teilte mir Herr Dr. WILHELM WUNSTORF, königl. Bezirksgeologe in Berlin, (z. Z. Cămpina) dem ich die obigen Ansichten auseinandersetzte, dass es sich in Rumänien tatsächlich um sekundäre Lagerstätten handelt.

Mit Rücksicht auf den Rahmen der vorliegenden Abhandlung, setze ich die Daten der optischen Untersuchung der kaukasischen Erdöle als bekannt voraus, indem ich auf die diesbezügliche Spezialliteratur verweise. Wir erinnern uns, dass mit dem Steigen des geologischen Alters der kaukasischen Erdöle vom Plyocän bis zum tiefen Myocän die meisten physiko-chemischen Konstanten ganz bedeutende Änderungen erlitten: wir haben an Kaukasus-Erdölen von den hellsten und leicht beweglichsten bis zu den dunkelsten, kaum beweglichen natürlichen Goudronen. In Rumänien ist das bekanntlich nicht der Fall, und ein Blick auf die Tabellen I und II veranschaulicht das Gesagte aufs deutlichste: es erhellt nämlich ohne weiteres eine auffallend schwache Differentiation der Ei-

¹⁾ Die Untersuchung geschah im Auftrage eines Bohrunternehmers, und wurde die diesbezügliche eingehende Abhandlung nicht veröffentlicht.

genschaften der rumänischen Erdöle im Vergleich zu der der kaukasischen, wo die Differentiation, gewissermassen ihr Maximum erreicht, während die Erdöle der Fergan'schen Gebiete eine mittlere Stellung in dieser Beziehung einnehmen.

In konsequenter Weise müssen wir als Ursache dieser natürlichen Differenzierung eine gewisse Kraft annehmen, die wir, da sie der natürlichen Filtration im Sinne von DAY zu Grunde liegt, als Filtrationskraft bezeichnen werden. Bereits a. a. O. habe ich es versucht, dieser Kraft einen mathematischen Ausdruck zu verleihen, so wie die Filtrationsdauer in die Grundgleichungen der physiko-chemischen Erdölgeologie einzuführen.

Ehe ich das Kapitel über die optische Untersuchung der rumänischen Rohöle verlasse, möchte ich doch darauf hinweisen, dass der optische Undurchsichtigkeits-Koeffizient der rumänischen Erdöle im grossen Ganzen dem mittleren Undurchsichtigkeits-Koeffizienten der kaukasischen Erdöle¹⁾ sehr nahe kommt, wie das auch den analogen geologischen Lagerungsverhältnissen entspricht.

Beiläufig sei auch bemerkt, dass den Erdölen aus Câmpina und einigen Erdölen aus Bibi-Eybat, die bekanntlich ein und derselben Formation, namentlich dem Obermyocän angehören, der gleiche Undurchsichtigkeitsgrad = $\frac{1}{4} \frac{1}{6}$ (C_6H_6 Lösung) entspricht.

II. OPTISCHE UNTERSUCHUNG DER DESTILLATE RUMÄNISCHER ERDÖLE

Diese Untersuchung hat bei mir, wie üblich, nur den Zweck, festzustellen, ob auch die zwei übrigen geogenetischen Kennzeichen der meisten Erdöle der Erde, namentlich die Rechtsdrehung und das Verhalten gegen Trichloressigsäure etc. bei den rumänischen Erdölen mit den anderen Erdölen der Welt übereinstimmen. Die nachstehenden Tabellen III und IV beweisen zur Genüge, dass bei den Erdölen aus Câmpina und

¹⁾ Das Erdöl von Grosny kommt hierbei nicht in Betracht, weil dasselbe aus optisch-chemischen Rücksichten ein isoliertes Bassin repräsentiert. (Vergl. meine Berichte an die Geolog. Kom. in St. Petersburg, 1907).

TABELLE IV.

Optische Untersuchung der Destillate aus dem Rohöl von Busenari (Plyocin).

No. der Objekte	Fraktionen Grade C.	Ausbeute Gew. %	D 15° C.	Farbe	Dichroismus	Verhalten gegen Trichloressigsäure	Rotation in Saccharimetergraden bei t in m/m					Anmerkungen	
							200	150	100	75	50		
1	45—125° C.	15,30%	0,7502	farblos	—	zart rosa	+0,2°	—	—	—	—	—	
2	125—150° C.	9,08%	0,7708	"	—	"	—	—	—	—	—	—	
3	150—200° C.	13,09%	0,8107	"	deutlich	rosa	+0,2°	—	—	—	—	—	Slech in's blaue
4	200—250° C.	11,07%	0,8532	strohgelb	"	intensiv	—	—	—	—	—	—	
5	250—300° C.	8,43%	0,8937	gelb	"	rosa	—	—	—	—	—	—	
6	150—200° C.	5,14%	0,9280	hellgelb	"	intensive	—	—	—	—	—	—	
7	200—240° C.	0,74%	0,9214	gelb	"	rot	—	—	—	—	—	—	
8	240—280° C.	7,00%	0,9530	orangeroi	"	rot	—	—	—	—	—	—	
9	Rückstand	21,14%	0,9937	schwarz	latent	Färbung	—	—	—	—	—	—	schwach beweglich
10	Verlust	1,51%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Summe		100,00%											

natürlich eine Eigenschaft, die in technischer Beziehung nur zu gunsten der Residuen aus Buştenari sprechen kann. Das spez. Gew. dieser Rückstände beträgt, wie wir sehen 0,9937 bei 15°C., während Rückstände (nach dem Abtreiben der Destillate bis auf 300° C. bei gew. Atmosphärendruck) nach EDELEANU ein spez. Gew. 0,9610 bei 15° C. aufweisen ¹⁾.

III. OPTISCHE UNTERSUCHUNG DER RÜCKSTÄNDE AUS BUŞTENARI (PLYOCÂN)

Dieselbe erhält aus der Tabelle V. Die Verkohlungskonstante ergibt sich zu $\frac{2}{64}$ ‰ (Xylollösung). Beachten wir nun, dass die Verkohlungskonstante des entsprechenden Rohöles nur $\frac{2}{18}$ ‰ beträgt, (vergl. Tabelle II, No. 5) so sehen wir, dass während des recht langen Destillationsprozesses eine nur vierfache Anreicherung an kohligten Substanzen eingetreten ist. Das ist ein Zeichen, dass die Destillation unter Umständen geschah, die nicht nur Zersetzungen, sondern auch Racemisation ausschliessen.

TABELLE V.

Optische Untersuchung der Rückstände aus Buştenari (Plyocân)

No. der Objekte	Konzent. der Xylollösungen	Farbe	Dichroismus	Verhalten im Polarimeter bei l in m/m				Anmerkungen
				200	100	75	50	
1	$\frac{1}{8}$ ‰	tiefbraun	sehr stark	—	—	—	—	undurchl. Sparlicht
2	$\frac{1}{4}$ ‰	blutrot	stark	—	—	—	—	
3	$\frac{1}{2}$ ‰	orange	deutlich	—	—	—	—	
4	$\frac{1}{4}$ ‰	gelb	schwach	—	—	matt. Feld	—	

IV. KÜRZE ÜBERSICHT DER LITERATUR.

Die Literatur über kaukasische Erdöle habe ich wohl in den einzelnen Spezialabhandlungen, sowie in meinen 2 grösseren Werken zur Genüge besprochen.

Was nun die Literatur über rumänische Erdöle anbelangt, so ist dieselbe so eingehend und vielseitig wie wohl in keinem anderen Lande: sowohl die chemische, als die technische und geologische Seite der Frage sind so gut, wie vollständig erschöpft. Manche Schriften erheben sich über jede Kritik, und soll deshalb nur eine blosser Aufzählung der Schriften in chronologischer Reihenfolge geschehen.

¹⁾ Das spez. Gew. des zu grunde liegenden Rohöles ist = 0,8570.

A. RUMÄNISCHE ERDÖLLITERATUR BIS SEPTEMBER 1907.

1. G. POPOVICI. Ein Beitrag zur Kenntnis des rumänischen Petroleums (Erdöl). Bukarest. 1904. (Verlag von Frick in Wien).
2. L. EDELEANO und I. TANĂSESCU ¹⁾. Etude du Petrole Roumain. I-re Partie: Propriétés physiques et techniques. Bukarest 1905. (Deuxième Edition, augmentée). f. w. S. g. u. f.
3. L. EDELEANU ²⁾. Le Pétrole Roumain, sa composition et ses propriétés physiques et techniques. (En collaboration avec: I. TANĂSESCU et C. I. H. PETRONI). Bukarest. 1907.
4. P. PONI. Recherches sur la composition chimique des pétroles roumains. Jassy. 1902.
5. " Dasselbe. (Fortsetzung). Jassy. 1902.
6. " Note sur l'action de l'acide azotique fumant sur le pentane secondaire. Jassy. 1902.
7. " et N. COSTĂCHESCU. Sur les isopentanes contenues dans les pétroles roumains. Jassy. 1904.
8. " Sur les dérivés de diméthyl 2,2 propane.
9. " „ la présence du pseudocumul dans le pétrole roumain.
10. " Appareil pour faire les distillations fractionnées sous une pression constante.
11. " Recherches sur la composition chimique des pétroles roum. (9-me Communication). Jassy. 1907.
12. M. RAKUSIN. Die optische Untersuchung der Erdöle Rumäniens. (J. d. russ. Phys. Chem. Ges. St. Petersburg. 1906, p. 1293.

Jassy. 1905.

B. RUMÄNISCHE ERDÖLLITERATUR NACH SEPTEMBER 1907 ²⁾.

13. N. COUCOU-STAROSTESCU. Sur le gaz naturel. Bukarest 1907.
14. C. ENGLER. Cholesterin, das Substrat der optischen Aktivität des Erdöles. Berlin. 1907.
15. G. KRÄMER. Der Crackingprozess bei der Verarbeitung rumänischen Erdöles. Berlin. 1907.
16. RICHARD KISSLING. Eine vergleichende Untersuchung rumänischen und pennsylvanischen Erdöles. Berlin. 1907.

¹⁾ Französisch mit englischem Paralleltexte.

²⁾ Gelegenheitschriften für den III. Petroleum-Kongress in Bukarest. Die Schriften No. 14, 15 und 16 u. a. in der Festschrift der Deutschen Kommission für den III. internationalen Petroleum-Kongress in Bukarest veröffentlicht.

SUR LA RADIO-ACTIVITÉ DU PÉTROLE

PAR
HURMUZESCU.

On sait l'importance de plus en plus grande de ces questions, dont les conséquences se sont attaquées non seulement à la chimie, où elles ont changé la conception de l'atome, mais même au point de vue philosophique, en nous faisant voir une théorie nouvelle sur la constitution de la matière.

Maintenant, la radioactivité ambitionne de pouvoir expliquer même des phénomènes géologiques de la terre.

La radioactivité est une propriété des corps radioactifs, tel que le radium, de produire une sorte de radiation dont une des propriétés est de décharger les corps électrisés ou, suivant l'explication admise, de rendre bons conducteurs d'électricité les diélectriques en général et surtout les diélectriques gazeux.

La radioactivité a été trouvée non seulement aux corps cités plus haut, mais aussi à bien d'autres substances, et cela ou d'une manière continue, par des traces des corps radioactifs, ou d'une manière passagère, ce qu'on appelle la radioactivité induite par le voisinage des substances radioactives.

Voici donc les questions auxquelles devraient répondre les recherches que j'ai entreprises sur la radioactivité du pétrole roumain.

Comme ces expériences sont assez délicates et comme, d'un autre côté, on demandait à la méthode employée que les mesures puissent se faire le plus près de la source même, donc sur le chantier et tout près de la sonde, il fallait que l'appareil fût facilement transportable.

• • •

J'ai utilisé dans ce but un appareil spécial, construit dans l'atelier du laboratoire de physique de l'Université de Iassy. Il se compose d'un électroscope à une seule feuille d'or, à condensation et à réglage spécial, isolé à la diélectrique; un microscope à micromètre oculaire servait à mesurer l'écartement de la feuille. Tout l'appareil était à l'intérieur d'une cage métallique mise à terre.

L'isolement de l'appareil était presque parfait, la perte naturelle était d'une division (correspondant à une chute de potentiel de deux volts) pour une heure à peu près.

Un condensateur cylindrique de 11,10 c.m. de longueur et de $D = 7,27$ c.m. et $d = 1,62$ de diamètre, fixé immédiatement au-dessus de l'électroscope, recevait le gaz chargé d'émanations qu'on retirait du pétrole par barbotage en circuit fermé, pour ne pas diffuser l'émanation.

Nous avons employé au laboratoire, en même temps que cet appareil, un double condensateur à plateaux; dans ce cas, on employait l'électromètre à quadrans, pour mesurer la chute de potentiel. On avait soin, dans tous les cas, de mettre à l'abri les connexions métalliques par des écrans fermés.

Une grave cause d'erreur dans ces expériences sont précisément les actions parasites qui se manifestent sur les fils s'ils sont découverts et exposés à l'action de la lumière, de la radioactivité induite dans les laboratoires et des poussières.

Il faut donc que l'air contenant les émanations qu'on introduit dans le condensateur soit exempt de toute trace d'humidité ou des poussières en suspension. C'est pour cette raison que je faisais passer le gaz, avant d'entrer dans le condensateur, par de l'acide sulfurique concentré et à travers de l'ouate de verre.

On avait soin de contrôler si cela introduisait une action parasite.

Après un barbotage de 15 à 20 minutes, avec une double poire en caoutchouc, ce qui correspondait à un passage 6×20 litres d'air, on laissait à l'état de repos, on chargeait l'électromètre à un même potentiel (100 volts à peu près), on le laissait se décharger d'une même quantité (suivant l'expérience, de 2 volts ou de 5 volts) et on mesurait le temps avec un chronomètre qui donnait le cinquième de seconde.

Ce temps a été dans les mesures de 10-60 minutes.

Comme expériences de contrôle on mesurait le temps pour une même chute de potentiel lorsque l'appareil marchait à blanc, c'est-à-dire sans émanations.

A cet effet, on lavait l'appareil avec de l'air purifié (par du SO_2H_2 et de l'ouate de verre) pendant plusieurs minutes, pour enlever de la sorte toute trace d'émanation et de radio-activité induite.

. . .

Les premiers résultats obtenus de ces expériences préliminaires sont les suivants.

Les pétroles employés ont été pris dans les sondes mêmes.

D'une manière générale les pétroles les plus légers, c'est-à-dire contenant plus de benzine et moins de paraffine, ont montré plus de radio-activité; par rapport au temps il m'a semblé constater une diminution de cette propriété; mais les expériences se poursuivent au laboratoire, elles ne sont pas encore terminées.

Alors seulement nous saurons si nous avons uniquement de simples émanations fugitives ou une radio-activité permanente.

Que ce soient les unes ou l'autre, il y a un intérêt important, touchant de près la formation et la migration du pétrole, à déterminer les rapports de cette radio-activité avec les roches et les couches géologiques.

C'est à ce travail que nous allons nous livrer avec notre ami et collègue M. le professeur MRAZEC.

Cette collaboration n'a rien d'étonnant puisque la radio-activité, après avoir fait une incursion dans le domaine de la chimie et de la philosophie naturelle, en faisant subir de notables changements à notre conception de la constitution de la matière, se propose maintenant d'expliquer les phénomènes thermiques de la terre comme étant dus à la quantité de radium existant dans l'écorce terrestre.

En effet, on sait qu'un gramme de radium dégage 175 calories par heure, donc, en connaissant la quantité totale de radium,

on peut déduire la quantité de chaleur. Il est par conséquent intéressant de connaître cette quantité de radium.

On voit par suite comment un phénomène physique peut ouvrir une nouvelle voie à la science et à la philosophie. Il faut marcher pour ne pas rester en arrière.

COMMUNICATION SUR LA LAMPE P. L.

PAR
PANAITESCU.

Le besoin le plus impérieux créé par notre civilisation est naturellement celui d'une lumière se rapprochant autant que possible de l'astre qui nous éclaire pendant le jour.

Depuis que l'homme a compris la nécessité de prolonger son existence utile au-delà du coucher du soleil, tous ses efforts se sont portés vers la création d'une lumière artificielle aussi parfaite que lui permettait la somme de ses connaissances et l'on a vu ainsi depuis les temps les plus reculés se succéder les modes d'éclairage les plus variés.

Aussi bien en cette matière qu'en toute autre, il convient de prévoir l'avenir plutôt que d'étudier le passé; nous prendrons donc pour point de départ de cette rapide étude l'état présent de l'industrie que nous occupe :

Actuellement trois modes d'éclairage se disputent la faveur du public: le gaz, l'électricité et le pétrole.

De l'électricité que dire que ne soit connu? Si elle offre, dans certains cas et pour certains usages, des avantages spéciaux, que nous ne songeons nullement à nier, elle n'en sera pas moins, — aussi longtemps que l'on ne sera pas parvenu à réduire dans une forte proportion son prix élevé — une lumière de luxe, interdite à la masse du public. C'est le premier et peut-être le plus gros grief que l'on puisse faire à l'éclairage par l'électricité.

On s'est bien demandé si les prix actuels sont réductibles, mais on a dû constater que dans les prix moyens de vente du courant, les frais de fabrication n'entrent que pour une somme

si minime, que des perfectionnements importants, réduisant ces frais de 50 %, n'auraient qu'une influence peu sensible sur le prix de vente.

En effet, le rendement des dynamos est si élevé qu'il serait difficile de l'améliorer et les machines motrices de même ; il faut trouver des appareils producteurs de courants autres que les dynamos et remplacer les moteurs actuels par d'autres beaucoup plus économiques.

Le public même s'est aperçu du prix élevé, car à Londres au cours de l'année passée, 2000 abonnés ont passé de l'électricité au gaz de houille. Les autres villes de l'Europe accusent un mouvement vers le gaz et contre l'électricité. On peut dire que l'électricité a échoué dans l'éclairage.

Le III^e congrès international du pétrole a la tâche, en dehors d'autres questions, d'élucider le problème des lampes à incandescence par le pétrole. Le gouvernement Roumain, de même, par une merveilleuse coïncidence étant saisi par plusieurs petites villes, qui ont demandé de gros crédits pour l'installation de l'éclairage électrique, s'est posé la question de savoir si l'invasion de l'électricité n'est pas anormale et ruineuse, et en conséquence, conduit par la sagesse, a chargé l'institut géologique d'étudier la question, étant donné les remarquables gisements pétrolifères du pays.

Nous espérons que le corps savant qui nous a fait l'honneur d'être parmi nous et auquel nous apportons nos hommages d'admiration donnera la solution de l'avenir prochain ; car l'homme savant, pionnier de la science, travaille et l'avenir éloigné ne s'aperçoit que vaguement.

Peut-être que l'oxygène extrait de l'air liquide se levant à l'horizon, indiquera à son apparition la révolution dans l'industrie et l'éclairage.

Actuellement, le gaz aériforme sous le rapport de l'économie et même sous celui de la lumière, est préférable là où se trouve de à l'installation et surtout dans les grandes villes pouvant se permettre les frais de tuyauteries et d'installation coûteuse ; mais le problème de l'avenir n'est pas satisfait seulement par les becs autonomes (indépendants).

Dans les pays pétrolifères et là où il y a besoin de forts becs et surtout d'économie, les lampes à incandescence par le pétrole s'imposent.

En effet, depuis l'invention de la lumière Auer qui est répandue partout où il y a du gaz, les inventeurs ont essayé de construire une lampe à pétrole possédant les mêmes avantages, étant donné la force calorifique remarquable du pétrole.

Les brevets pour ce genre de lampes sont très nombreux, mais un petit nombre seulement a été d'un usage pratique.

Beaucoup sont décrites dans les termes les plus éloquents pour détailler les ingénieuses idées du constructeur, mais, considérées au point de vue pratique, les lampes n'ont eu aucune valeur.

Tel nouveau système paraît tout à coup dans le commerce, mais après quelques essais infructueux il est vite oublié.

Il est tout à fait naturel que la confiance du public, après ces essais, ait été ébranlée en ce qui concerne les lampes à incandescence par le pétrole.

Malgré les remarquables avantages dont le public était convaincu, les grands ennuis qu'il subissait pendant le fonctionnement l'obligeaient à quitter le système, mais en espérant que l'avenir viendrait résoudre le problème.

Toutes les lampes se rattachent à deux classes distinctes :

- A) Les lampes à pression . | (pression dans le réservoir
B) Les lampes sans pression | du pétrole).

Les lampes à pression sont de deux genres :

- 1^o Les lampes avec pression d'air.
- 2^o Les lampes avec pression par l'acide carbonique.

Au point de vue de l'appareil à gazéifier le pétrole, les lampes sont de deux espèces :

1. avec vaporisateur ou gazogène avec filtre,
2. avec vaporisateur sans filtre.

Au point de vue du nettoyage il y a encore deux espèces :

1. Vaporisateur avec aiguille automatique,
2. Vaporisateur sans aiguille.

Au point de vue de l'allumage, il y a encore quatre espèces :

1. Lampes avec appareil d'allumage, faisant partie de son mécanisme.

2. Lampes auxquelles l'appareil d'allumage est séparé.
3. Lampes s'allumant par l'alcool.
4. Lampes s'allumant par le pétrole.

Au point de vue de la forme et de la position du vaporisateur rapporté à la flamme de la lampe, il y a :

1. Lampes à vaporisateur rectiligne,

2. Lampes à vaporisateur recourbé sur lui-même composé de deux pièces.

3. Lampes à vaporisateur à côté de la flamme,

4. Lampes à vaporisateur au-dessus de la flamme.

Au point de vue de l'endroit où se produit l'oxydation du gaz, il y a encore deux catégories :

1. Lampes où l'oxydation se fait dans la chambre de la flamme, là où se trouve le bec,

2. Lampes où l'oxydation se fait dans une chambre séparée, nommée chambre d'air ou d'aération,

Les vaporisateurs sont de deux espèces :

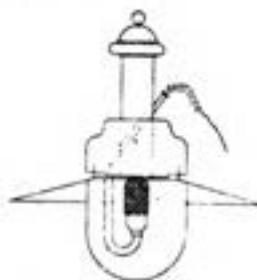
1. Vaporisateurs à grands orifices,

2. Vaporisateurs à petits orifices.

Discuter tous ces classes, genres et espèces serait difficile étant donné le temps permis.

La lampe P. L. est celle qui a été suspendue et a brûlé hier soir devant l'entrée de l'exposition pétrolifère.

En me rapportant à la Lampe P. L. nous dirons que cette lampe a son origine militaire.



J'ai voulu changer le système électrique coûteux du projecteur militaire, et en collaboration avec Monsieur FERDINAND LEMKE, mécanicien, j'ai essayé l'adaptation d'un bec à pétrole, mais „l'homme propose et Dieu dispose“; nous nous sommes arrêtés au bec, qui nous donnait seulement 700 H.K. et nous avons besoin du 1200 H.K.

En étudiant toutes les lampes par leurs avantages et leurs défauts nous sommes arrivés à établir les conditions indispensables d'un outillage militaire. — En somme le projecteur est tombé au second plan et nous avons établi qu'il est nécessaire :

Qu'une lampe pour être proposée pour l'éclairage, soit à l'intérieur, soit à l'extérieur, doit être simplement constituée, facile à

atteindre, robuste et indépendante pour l'entretien et le maniement au moins habile.

Les points de la classification sont les suivants :

- A) Avec pression d'air,
 - a) Vaporisateur avec filtre métallique,
 - b) Vaporisateur sans aiguille mécanique,
 - c) Allumeur séparé,
 - d) Par le pétrole non par l'alcool,
 - e) Vaporisateur rectiligne,
 - f) Vaporisateur au-dessus de la flamme.
- B) Oxydation se faisant dans une chambre d'air.
- C) Orifice grand de 0,3 millimètres diamètre.

Ce sont les meilleures conditions que doit remplir une bonne lampe et je regrette beaucoup de ne pas pouvoir les expliquer d'une manière complète et scientifique.

La lampe P. L. est absolument simple, maniement des plus faciles, solidité inhérente.

Ce n'est pas dans un but de simple réclame que j'avance les avantages de cette lampe sur les autres, car, dans ce cas, nous serions comme l'ont été les autres inventeurs les premières victimes de notre aveuglement.

AVANTAGES SPÉCIAUX DE LA LAMPE P. L.

Elle peut être installée partout, elle ne demande pas d'usine centrale, comme pour le gaz, l'électricité et l'acétylène. Ni conduites, ni tuyaux, ni fils aériens ou souterrains ne sont nécessaires; on évite donc les grandes dépenses et de nombreux ennuis. Chaque lampe est indépendante de l'autre. Il n'y a donc pas à craindre qu'un accident quelconque arrivant au centre de distribution, mette hors de service toute une série de lampes.

La lampe P. L. utilise l'air comprimé et ce dispositif lui donne l'avantage immense sur les lampes construites pour employer l'acide carbonique comme compresseur.

L'allumage se fait par un appareil à pétrole, qui demande 25—30 secondes, tandis que les autres lampes demandent 4—5—10 minutes pour l'allumage. La lumière est d'une fixité absolue et continue obtenue par une pression uniforme.

La lumière est très blanche-radium.

Elle est moins dangereuse que le gaz, l'acétylène et que l'éclairage électrique lui-même, car il n'y a ni explosion, ni courts-circuits, ni danger d'incendie à redouter.

TABLEAU COMPARATIF MONTRANT LE COÛT DES DIFFÉRENTES LUMIÈRES
PAR 100 BOUGIES ET PAR HEURE.

Genre de lampe	Genre de lumière	Prix en Francs	Consommation	Prix
Lampe à Arc .	Électricité	0,50 k.w.	0,08 k.w.	0,04 Fr.
Becs Auer . .	Gaz	0,15 m.c.	0,150 m.c.	0,022 "
Lampe P. L.	Pétrole Roum.	0,24 le litre	0,035 c/l.	0,008 "

En ce qui concerne la lampe P. L.—C'est une lampe à pétrole. La puissance photométrique en est 200-300-500-700-1000-1200-1300 H.K., celle de 1300 H.K. brûlant 280-300 grammes pétrole par heure. Son point de suspension est à 8,00-8,50 m. de hauteur.

DESCRIPTION DES APPAREILS ET DE LA METHODE D'ESSAIS

PROPOSÉS PAR LE GROUPE DES MEMBRES FRANÇAIS DU CONGRÈS
POUR CARACTÉRISER LA VALEUR ÉCLAIRANT DES
PÉTROLES

PAR

M. AUGUSTE PIHAN
(RAPPORTEUR)

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

Dans les conditions commerciales actuelles, les marchés de pétrole se traitent non pas d'après la valeur éclairante du produit, mais uniquement d'après ses caractères physiques particuliers : densité, degré d'inflammabilité, odeur, degré de coloration et, enfin, sur la façon dont il se comporte en présence de certains réactifs chimiques.

Aussi est-on souvent défavorablement surpris de constater que les produits apparemment de premier choix, d'après ces données, ne répondent qu'imparfaitement aux conditions d'emploi qu'ils doivent satisfaire.

C'est pour obvier à cet inconvénient que le groupe français se propose de demander au Congrès du Pétrole de décider, qu'à l'avenir, toutes les transactions de raffinés propres à l'éclairage seront basées à la fois sur les anciennes spécifications et sur la valeur éclairante du produit déterminée avec des appareils-types et selon une méthode unique.

De l'adoption de cette proposition et de son application surtout résultera une amélioration importante des relations commerciales, puisque l'acheteur aura ainsi le moyen de spécifier exactement la qualité de produit qui lui est nécessaire et que le vendeur sera ainsi à même de mettre en évidence et de chiffrer la qualité pratique du produit qu'il propose.

Pour faciliter l'étude que le Congrès devra faire de cette question, nous exposons ci-après, en détail, la méthode que nous lui proposerons d'adopter.

EXPOSÉ DE LA MÉTHODE.

De même que la valeur des combustibles est proportionnelle à la quantité de calories qu'ils sont susceptibles de dégager par unité de poids, la valeur industrielle et commerciale des pétroles lampants destinés à l'éclairage est elle-même proportionnelle à la quantité de lumière pouvant être produite par unité de poids.

Il n'est donc pas moins logique de déterminer la puissance éclairante des produits destinés à l'éclairage que de déterminer la puissance calorifique des combustibles.

Aussi, la présente méthode se propose-t-elle pour but d'évaluer :

1. Quelle est (pendant le temps quotidien maximum d'emploi des appareils d'éclairage) la variation que subit l'intensité lumineuse de la flamme d'un bec-type brûlant le pétrole à essayer.
2. Quelle est, dans les mêmes conditions, la durée pratique maximum d'éclairage normal que le produit considéré peut fournir.
3. Quelle est la quantité (en poids) de ce pétrole qu'il faut consommer dans les conditions normales d'emploi :
 - a) par bec-type-heure,
 - b) par étalon de lumière-heure.

APPAREILS DE MESURE ET D'ESSAI.

Étalons photométriques.—Pour effectuer toutes les mesures photométrique que l'application de cette méthode comporte, l'on pourra faire usage des étalons propres à chaque pays ; mais il serait infiniment désirable qu'un étalon unique de lumière fut uniformément appliqué dans le cas particulier qui nous occupe. Cela rendrait plus facilement comparables entre eux les résultats obtenus dans les différents pays et il resterait à l'honneur du Congrès de Bucarest d'avoir marqué, de ce fait, son époque dans les annales des efforts faits en vue de l'unification internationale des poids et mesures. Pour le cas où une entente ne pourrait s'établir, sur ce point, au Congrès de Bucarest, nous recommandons aux industriels français de n'employer, comme étalon photométrique, que la lampe Carcel imaginée par REGNAULT, dont la flamme correspond à une unité Carcel lorsque sa consommation d'huile de Colza épurée est de 42 grammes par heure. C'est, de tous les étalons industriels de lumière, celui dont la valeur a le plus de constance et qui, par suite, permet

le mieux d'obtenir des résultats comparables avec un degré de précision industriellement suffisant.

Poids et pesées de consommation.—Les quantités de pétrole consommé à l'heure, par bec et par unité de lumière produite, pourront être indiquées en poids du système officiel de chaque pays, mais il serait encore préférable, dans ce cas, d'appliquer uniformément une même unité de poids.

Aussi la question de l'unification de l'étalon photométrique et de l'unité de poids à employer pour représenter les résultats obtenus au cours de ces essais, fera-t-elle, de notre part, l'objet d'une proposition au Congrès.

Du choix et de la fixation du type des appareils de combustion.—Etant donné que la richesse en carbone des pétroles d'éclairage diffère très sensiblement suivant leur lieu d'origine et que tel bec construit pour brûler le pétrole pauvre ne peut brûler convenablement le pétrole riche, il était nécessaire de fixer les types de becs, dont il conviendrait de proposer uniformément l'emploi pour les essais de combustion.

Dans ce but, le Groupe français du Congrès de Bucarest nomma, à Paris, une commission composée de :

M. GUILBERT, chimiste en chef des chemins de fer de l'Ouest français.

M. COLLIN, ingénieur au chemin de fer du Nord français.

M. PIIAN, chef du laboratoire de l'Eclairage de la Compagnie du chemin de fer du Nord.

M. GUISELIN, ingénieur à la C-nie Industrielle des Pétroles et Secrétaire du Groupe français.

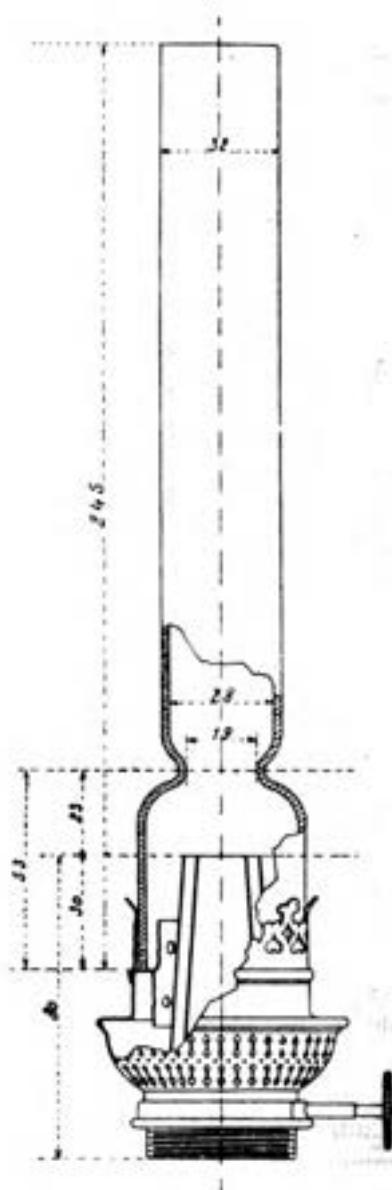
Après avoir discuté la question, cette commission fixa son choix sur les deux systèmes de becs les plus universellement employés, tant dans la vie domestique que par les grandes administrations de chemins de fer et autres, et qui sont :

1. Le bec „K o s m o s“ 12 lignes construit plus spécialement pour brûler le pétrole le moins riche en carbone tel que l'Américain.

Les détails de construction de ce bec variant un peu d'un constructeur à l'autre, nous donnons ci-joint le dessin du type choisi par la commission.

2. Le bec plat 7 lignes, type d'essai „L u c h a i r e“, (très employé dans les chemins de fer du monde entier) dont les courants d'air sont aménagés pour envoyer le plus d'air possible

APPAREIL «KOSMOS» 12 LIGNES.



Ce bec doit être monté sur le récipient R à pétrole, représenté ci-contre (pag. 786).

sur la flamme et produire la combustion parfaite des pétroles, riches en carbone, tels que le Roumain.

Cheminiées de verre des becs types.

Bec „Kosmos”. — Le verre que nous avons choisi comme type (dessin ci-joint) est à petit étranglement, il permet d'obtenir une flamme très blanche ayant peu de tendance à fumer. C'est le verre qui se fabriquait primitivement pour ces becs (1).

Bec plat. — Le verre adoptée pour ce bec d'essai est du type représenté ci-contre, ayant deux faces parallèles aplaties. Il a l'avantage, sur les verres circulaires de même forme, de mieux diriger l'air autour de la flamme.

Mèches des becs-types.

La constitution d'une mèche et la façon dont elle a été tissée ont une influence directe sur la bonne tenue de la flamme des becs d'éclairage à combustibles liquides. Aussi était-il nécessaire de choisir et de spécifier un type de mèches d'essai exclusivement composées de coton de bonne qualité et tissées aussi soigneusement que possible.

Pour obtenir des mèches réalisant ces conditions, nous nous sommes adressés à la maison Lebas de Paris, qui a bien voulu consentir à nous en définir, comme suit, la fabrication.

Mèches Congrès 1907, pour bec „Kosmos” 12 lignes.

Composée de: 159 fils coton $\frac{1}{2}$ chaîne No. 8 assemblés en 3 fils, plus 39 fils d'alliage coton No. 20 en 3 fils, 34 coups de trame au pouce ou 27 millimètres.

Mèche Congrès 1907, pour bec plat 7 lignes:

Composée de: 35 fils coton Amérique demi-chaîne No. 8 assemblés en 5.

32 à 34 coups de trame par pouce ou 27 millimètres.

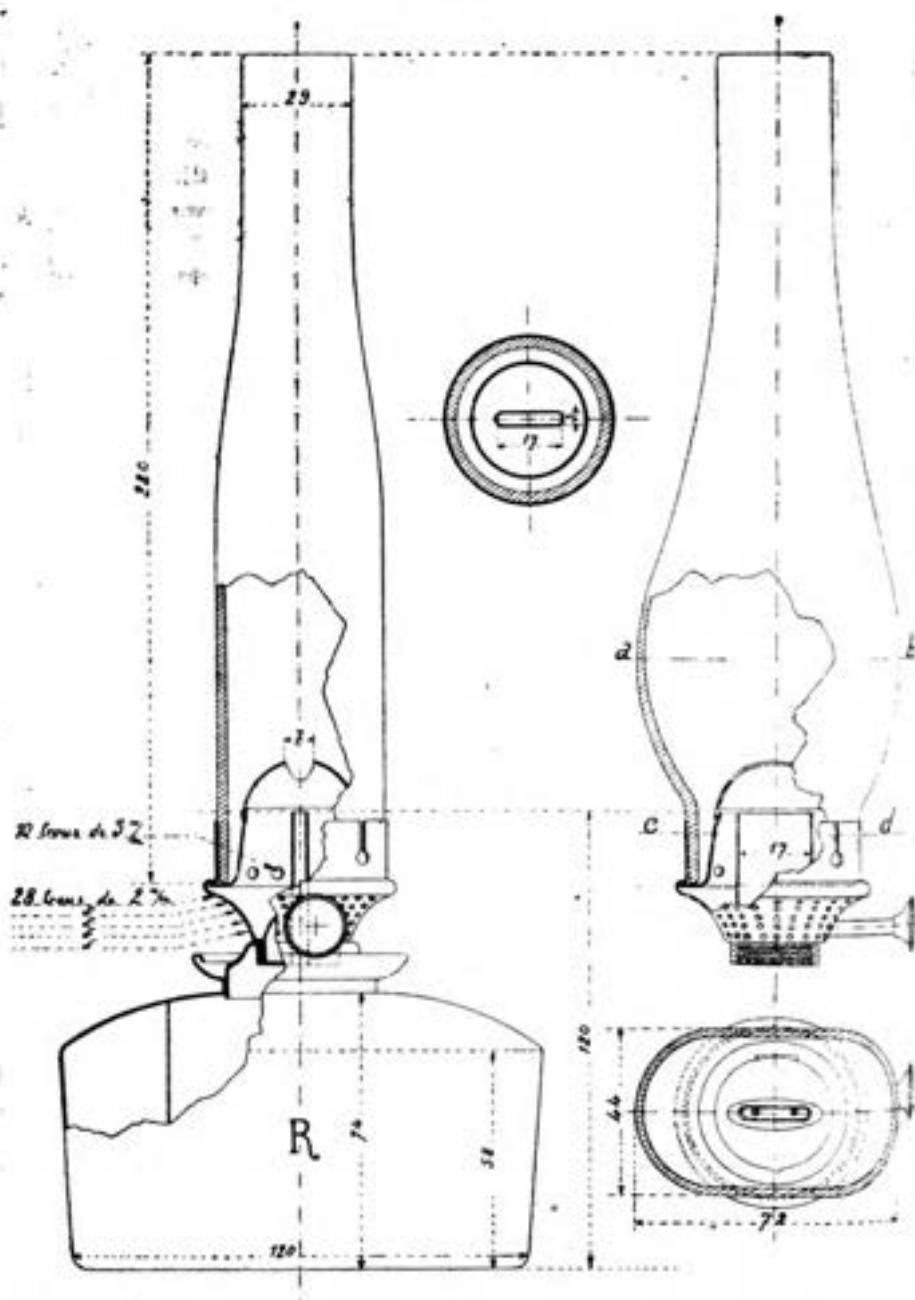
Dimensions du corps de lampe.

La pratique a fixé à 18 centimètres environ la hauteur à laquelle le pétrole lampant peut s'élever, par capillarité dans les mèches. Aussi, le récipient le plus convenable pour les essais devra-t-il être en laiton et affecter la forme d'un cylindre de douze centimètres de diamètre sur sept centimètres de hauteur.

Préparation des lampes. Les lampes ainsi que les becs étant en parfait état de propreté, ces derniers seront garnis d'une mèche neuve (type Congrès) plus longue de 2 centimètres

(1) Verres types se trouvent à la Cristallerie de St. Louis, rue de Paradis, à Paris.

APPAREIL BEC PLAT LUCHAIRE 7 LIGNES.



Ces appareils ne peuvent être considérés comme types que si les dimensions de leurs organes, ainsi que les distances relatives de ceux-ci, correspondent exactement aux dimensions essentielles indiquées sur le présent dessin.

que la hauteur comprise entre le niveau supérieur du tube porte-mèche et le fond du récipient de lampe. Mais les mèches devront être séchées pendant environ deux heures dans une étuve chauffée à 100° centigrades et n'en être extraites qu'au moment d'être montées sur les becs et immergées dans le pétrole.

Préparation de la mèche. La mèche ronde du bec „Kosmos“ sera d'abord égalisée au ciseau sur la gaine du bec, puis ensuite à l'aide d'une lame de fer rougie au feu.

L'on procédera de même pour égaliser la mèche plate du bec plat, mais, dans le cas où la flamme obtenue présenterait des cornes, il conviendrait d'en rectifier légèrement la coupe jusqu'à ce que l'on parvienne à les faire disparaître.

Pendant la durée des essais, les lampes seront placées à l'abri des courants d'air, dans une pièce néanmoins convenablement aérée et dont la température moyenne sera d'environ 18 degrés centigrades. Enfin, les lampes seront suffisamment espacées l'une de l'autre pour ne pas s'échauffer mutuellement par rayonnement.

EXÉCUTION DES ESSAIS.

Emploi des becs „Kosmos“ 12 lignes types. — Les becs „Kosmos“ serviront plus généralement à essayer les pétroles de luxe et autres (les moins riches en carbone) destinés à la consommation domestique.

L'essai d'un échantillon sera exécuté au moyen de trois lampes dont la flamme, une heure après allumage à pleine flamme, sera réglée, au photomètre, à la tare internationale de rigueur, de une Carcel-huile.

Chaque lampe sera pesée aussitôt après et, l'heure à laquelle cette opération aura été faite, notée exactement. A partir de ce moment, on laissera brûler les lampes pendant dix heures sans modifier le réglage initial de leur flamme, soit en touchant à la molette de la mèche, soit en substituant un autre verre à celui avec lequel le réglage aura été fait.

Après 2-6 et 10 heures d'allumage, comptées à partir de l'heure du réglage initial, l'on déterminera le pouvoir éclairant de la flamme de chacune des lampes.

L'on fera usage des moyennes photométriques obtenues à chaque période de mesures pour construire la courbe des variations d'intensité des flammes.

Dès que les mesures de la 10-me heure auront été faites, les

lampes seront éteintes (l'heure exacte d'extinction enregistrée) et pesées.

L'on aura ainsi tous les éléments nécessaires pour calculer :

1. L'intensité lumineuse générale moyenne M des flammes pendant la durée de l'essai.

Celle-ci sera représentée, sur le graphique, par une ligne horizontale, placée convenablement. Ce nombre donnera, par rapport au bec „Kosmos“, la valeur éclairante mathématique du pétrole essayé.

2 La consommation horaire moyenne de pétrole par lampe heure (L).

3. D'après la relation suivante :

$\frac{L}{M} = E$ (valeur économique ou éclairante) du produit essayé.

La valeur E correspondant à la quantité de pétrole qu'il serait nécessaire de consommer, en pratique, pour produire en moyenne par heure, un étalon de lumière.

4. La durée d'éclairage utile qui correspond au temps pendant lequel l'intensité moyenne des flammes n'est pas (pour le bec „Kosmos“ seulement) de plus de 30%, inférieure à la tare photométrique. Elle se détermine graphiquement par la position du point de rencontre de la courbe des variations d'intensité avec la ligne horizontale (pointillé) de limite utile (figure ci-jointe, pag. 791).

Le tableau suivant (voir pag. 793) fait ressortir et résume, à titre d'exemple, l'ensemble des résultats et des indications utiles fournis par un essai de ce genre. Il pourra être complété (selon les besoins) de toutes les indications désirables relatives à la densité, à l'inflammabilité, à l'odeur et à la couleur du produit comme aussi à son degré de capillarité que l'on pourra, de préférence, déterminer avec un bout de quelques centimètres de notre mèche plate 7 lignes en déterminant la quantité de pétrole écoulé, par siphonnage en fonction du temps.

La conclusion pratique à tirer des résultats ci-dessus est que l'échantillon essayé est pour les becs „Kosmos“ de qualité ordinaire, car (d'après la longue pratique que nous avons de ce genre d'essais) l'intensité de la flamme d'un pétrole de premier choix aurait été, pendant 10 heures, supérieure à 0 carcel 7 et celle d'un pétrole de bonne qualité moyenne ne serait pas descendue au-dessous de 0 carcel 6 pendant le même temps.

ESSAI PHOTOMÉTRIQUE DE PÉTROLE.....									
exécuté avec le bec «Kosmos».....									
selon la méthode A. PIIAN proposée au Congrès de Bucarest.									
No. des lampes	INTENSITÉ LUMINEUSE (Carcel)				Consommation horaire moyenne		Etat des verres en fin d'essai	Etat des mièges en fin d'essai	Observations
	Initiale	APRÈS			par bec	par étalon			
		2 hour.	6 hour.	30 hour.					
1	carcel	1,20	0,70	0,45			(1)	(2)	
2	d°	1,06	65	55		31,54	Légèrement tachés	Très carbonisées	
3	d°	1,10	75	50		0,83			
		1,0	1,12	0,70	0,50				
		Moyenne 0,83							
					Grammes	Grammes			
					31,54	38,0			

(1) Mentionner selon le cas : propres, légèrement tachés, fortement tachés, enfumés.
(2) Mentionner selon le cas : légèrement carbonisées, moyennement carbonisées, très carbonisées.

EMPLOI DES BECS PLATS 7 LIGNES TYPES.

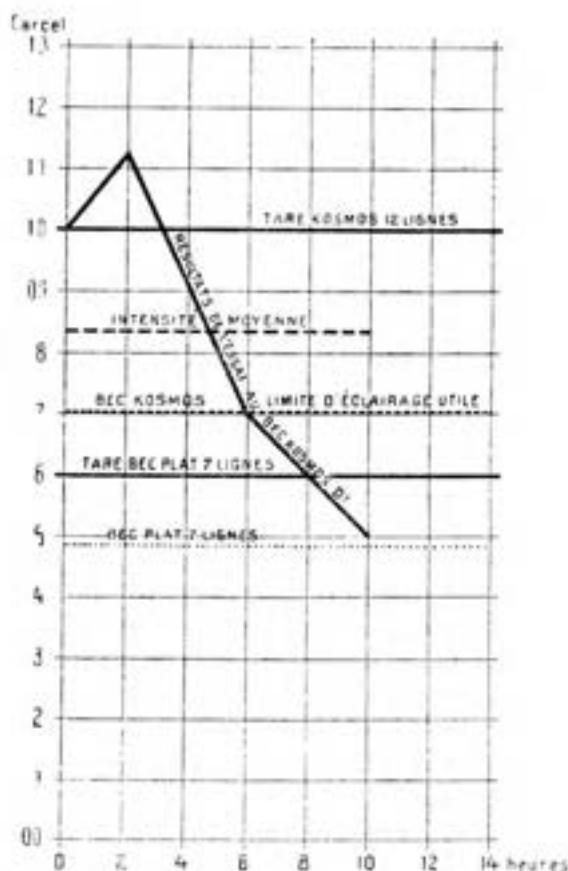
Les becs plats 7 lignes seront employés pour l'essai des pétroles riches en carbone ne convenant pas à l'alimentation des becs „Kosmos“.

La conduite des essais avec ces becs sera la même que celle ci-dessus décrite pour le bec „Kosmos“. Mais, étant donné qu'ils sont d'un usage courant dans les chemins de fer français (où leur durée d'allumage est de 14 à 16 heures en hiver) il conviendra de prolonger pendant 14 heures la durée des essais de combustion qu'ils serviront à pratiquer.

De plus, leur flamme sera réglée à la tare photométrique internationale de six dixièmes de Carcel-huile une heure après allumage. D'autre part, les variations d'intensité des flammes seront déterminés photométriquement 5,10 et 14 heures après l'heure du réglage initial.

Enfin, les pétroles de 1-re qualité pour becs plats devront répondre aux conditions suivantes imposées par les Compagnies de chemins de fer (le Nord français entre autres) à leurs fournisseurs :

a) Donner, pendant 14 heures, une flamme d'intensité supérieure à 48 centièmes de Carcel-huile pour une consommation par bec-heure moyen inférieure à 22 grammes: la flamme ayant été tarée à o.c. 60.



b) Ne pas déposer de champignons de suie sur les mèches pendant la durée de l'essai.

c) Ne pas tacher excessivement les verres de lampes.

Seront classés comme pétroles becs plats de deuxième choix ceux qui, tout en satisfaisant aux conditions b) et c) ci-dessus ne donneront que dix heures d'éclairage utile, c'est-à-dire une flamme dont l'intensité sera tombée de 60 à 48 centièmes de Carcel huile en dix heures.

Seront considérés comme pétroles becs plats de qualité inférieure ceux qui, fournissant au moins dix heures d'éclairage utile, tacheront excessivement les verres.

Les pétroles donnant moins de dix heures d'éclairage utile et ceux formant des champignons de suie sur les mèches avant la dixième heure d'allumage devront être rejetés comme étant impropres à l'alimentation des becs plats.

PROPOSITIONS À SOUMETTRE À L'ADOPTION DU CONGRÈS INTERNATIONAL DU PÉTROLE À BUCAREST.

Le Groupe français des membres du Congrès de Bucarest, sur avis conforme de sa Commission spéciale, (réunie à Paris, en juillet 1907, pour rechercher une méthode et des appareils types dont l'application permettrait de caractériser la valeur éclairantes des pétroles lampants) a chargé M. A. PIRAN de soumettre les propositions suivantes à l'agrément du Congrès, lors de sa réunion à Bucarest :

Proposition principale :

Toutes les propositions importantes de vente de pétrole lampant destinée à l'éclairage devront, dorénavant, contenir (en plus des indications qualitatives en usage) les résultats de l'essai pratique du produit proposé, cet essai ayant été exécuté avec des appareils types et selon une méthode reconnue par le Congrès de Bucarest.

Propositions secondaires :

Au cas où la proposition principale ci-dessus serait adoptée par le Congrès, le Groupe français proposerait :

1. D'adopter l'emploi uniforme de la méthode d'essai et des appareils types ci-dessus décrits appliqués depuis longtemps au chemin de fer du Nord français, par M. A. PIRAN, pour déterminer la valeur éclairante des pétroles fournis à cette grande administration.

2. De décider :

a) Que l'essai pratique des pétroles lampants proposés en vente sera toujours exécuté simultanément à l'aide de trois becs „Kosmos“ 12 lignes et de trois becs plats 7 lignes (conformes aux types définis dans le présent mémoire) tarés comme il y est spécifié.

b) Que les résultats numériques de ces essais seront reproduits en un tableau et (obligatoirement) sous forme de graphiques universellement compréhensibles et comparables, quelle que soit la valeur relative de l'étalon photométrique employé, étant bien entendu que les flammes des becs „Kosmos“ seront tarées à 1 carcel (ou valeur équivalente) et celles des becs plats 7 lignes à six dixième de carcel ou valeur équivalente.

PRINCIPES FONDAMENTAUX
POUR L'EXAMEN
DES HUILES MINÉRALES
RÉDIGÉS D'APRÈS UN RAPPORT DE LA COMMISSION DU
DEUTSCHER VERBAND FÜR DIE MATERIAL-PRÜFUNGEN DER TECHNIK
PAR
HOLDE, ÜBELLOHDE, WEINSTEIN, ZALOZIECKI
et L. EDELEANU.

A. HUILES DE GRAISSAGE

I. ESSAIS FONDAMENTAUX.

1. TRANSPARENCE.

1. La transparence des huiles doit être déterminée par l'écoulement, en couches minces, sur une surface vitreuse.

2. POIDS SPÉCIFIQUE.

2. Le poids spécifique ne peut servir d'indice distinctif que pour la classification d'huiles minérales d'origine déterminée et connue, et pour établir des comparaisons et des preuves d'identité.

3. Le poids spécifique d'une huile n'a aucune importance quant aux qualités lubrifiantes des huiles de graissage, de sorte qu'il n'est pas nécessaire de le délimiter par rapport à leur emploi. Des limites de poids ne doivent être fixées pour la classification que lorsque des huiles d'une origine désignée sont demandées, et ces limites ne sauraient être trop étroitement déterminées.

4. La détermination du poids spécifique se fera, suivant l'espèce et la quantité de la matière et suivant le degré d'exactitude demandée, selon les procédés connus, par aréomètres officiellement contrôlés, par des pycnomètres, par la balance hydrostatique МОНА et pour de petites quantités d'huile, par des aréomètres spéciaux et par le procédé de flottement dans l'alcool.

5. Pour ces déterminations, on admettra comme unité de température $+ 15^{\circ}$; comme unité de poids l'eau à $+ 4^{\circ}$.

5. CONSISTANCE DES HUILES POUR CYLINDRES ET DES AUTRES HUILES SIMILAIRES VISQUEUSES À LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE.

6. Pour s'orienter brièvement, il suffit d'examiner la consistance dans une éprouvette de 15 mm. de diamètre, remplie à 30 mm. de hauteur. Un premier essai sera fait sans chauffage préalable; un second, après un chauffage de 10 minutes dans un bain d'eau bouillante. Les deux épreuves seront exposées, immédiatement après le traitement préalable, pendant une heure dans un bain, dont la température sera appropriée aux exigences pratiques, puis on déterminera la consistance en renversant l'éprouvette.

4. VISCOSITÉ.

7. Il faudra conserver l'emploi de l'appareil contrôlé de ENGLER, mais à condition que le réservoir de mercure du thermomètre ne plonge pas plus bas que 2 mm. au-dessus du fond.

8. Pour des huiles ayant une viscosité supérieure à 5, il est permis d'abrèger la durée de l'essai avec l'appareil Engler, en déterminant le temps d'écoulement de 50 à 100 cm³; pour des huiles plus légères, elle n'est permise que comme contrôle pour le temps d'écoulement de 200 cm³.

Pour faciliter les calculs, on emploiera les tableaux d'UBELLOHDE ¹⁾. Faute d'huiles suffisantes, on peut opérer aussi par des réplissages inférieurs à 240 cm³. et par l'emploi de coefficients, qui sont en relation avec le temps d'écoulement de 240 cm³. Si l'on procède de la sorte, il faudra indiquer dans le rapport d'essai la quantité d'huile qui a servi à l'épreuve.

9. Les essais se feront à + 20° et + 50° pour les huiles à machines et pour chemins de fer; pour les huiles à cylindres, les essais devront être faits à + 50° et + 100°, et, seulement dans des cas spéciaux, à des températures plus élevées.

10. Pour enlever les impuretés en suspension, les huiles devront être passées, avant les essais, à travers un tamis, ayant des mailles de 1/2 de mm. Les huiles très grasses devront être faiblement chauffées pour cette opération. On consignera dans le rapport d'essai une observation sur les résidus restés dans le tamis.

¹⁾ S. Hierzel, Leipzig.

11. Dans toutes les déterminations concernant la viscosité, il faudra examiner, avant et après l'essai, l'orifice supérieure du tube d'écoulement pour voir s'il ne s'y trouve pas d'impuretés et en particulier des filaments.

12. Les huiles contenant de l'eau devront en être libérées d'abord par décantage, puis par un filtrage à travers du coton séché à 100°.

5. INFLUENCE DU FROID SUR LA FLUIDITÉ DES HUILES DE GRASSAGE.

13. Quant aux appareils existants pour la détermination du point de congélation, il n'y a pas, pour le moment, de modifications à proposer.

14. Pour déterminer la fluidité au moyen du procédé à tubes en U, on maintiendra donc un diamètre de 6 mm. (+ 0,3 de tolérance), 5 cm. de pression d'eau pendant une minute, ainsi que 10 mm. d'ascension minimum.

15. Traitement préalable des échantillons: afin de tenir compte des modifications du point de congélation, conditionnées par la température, les échantillons devront être examinés en deux essais: tels qu'ils ont été reçus à la livraison, puis après un chauffage de 10 minutes à la température de 50°.

16. Après tout traitement préalable, l'huile qui se trouve dans le tube en U devra être maintenue pendant 1/2 heure dans de l'eau à + 20°, avant d'être soumise à un nouvel essai.

17. Tout traitement préalable sera fait dans le tube en U.

18. Les huiles qui contiennent des impuretés solides ou de l'eau devront être purifiées selon les prescriptions 4, §§ 10, 12.

19. Les traitements préalables mentionnés devront être effectués autant que possible pour tous les appareils dans lesquels on détermine le point de congélation, spécialement surtout dans les tubes ordinaires de 15 mm. de diamètre, destinés à de tels essais.

20. Il est désirable que le contrôle de tubes en U, quant à leur largeur, soit fait par des Institutions officielles de contrôle.

6. INFLAMMABILITÉ.

21. Il est désirable de fixer la limite minimum du point d'inflammabilité pour les huiles destinées aux chemins de fer, aux machines et aux cylindres, afin de caractériser l'huile de grais-

sage comme étant non inflammable et libre d'huiles volatiles. Ces limites d'inflammabilité seront fixées, pour les diverses espèces d'huiles, dans la mesure des besoins particuliers de l'industrie.

22. Dans tous les cas où il s'agit d'obtenir la plus grande exactitude possible, il faudra se servir de l'appareil PENSKY-MARTENS; dans d'autres cas, on pourra employer aussi le creuset ouvert, muni d'une marque noire à 10 mm. au-dessous du bord, avec un dispositif pour diriger la flamme par le bec régulateur de MARCUSSON.

23. En indiquant les résultats, on mentionnera chaque fois quel a été l'appareil employé.

Faute d'autres prescriptions, on emploiera pour déterminer le point d'inflammabilité un creuset ouvert, un creuset de porcelaine, large 4×4 centimètres, qu'il faudra ensevelir dans un bain de sable jusqu'au niveau de l'huile. Pour déterminer le point d'inflammabilité en creuset ouvert, on emploiera un thermomètre à court réservoir de mercure, analogue à celui employé avec l'appareil PENSKY-MARTENS. Le milieu du réservoir devra être placé au milieu de la masse d'huile. En indiquant le point d'inflammabilité, il faudra toujours noter si l'on a opéré avec ou sans correction, c'est-à-dire en tenant compte ou non de l'erreur due au refroidissement du fil de mercure sortant de l'huile. Les thermomètres officiellement contrôlés pour les appareils PENSKY-MARTENS seront vérifiés de façon que les indications des fautes comprennent en même temps les fautes du thermomètre et la correction de l'erreur mentionnée ci-dessus.

II. ESSAIS CHIMIQUES.

1. ACIDES LIBRES.

24. Les procédés employés actuellement pour déterminer les acides libres dans les huiles de graissage sont à maintenir. Les acides minéraux devront être déterminés dans l'extrait aqueux provenant du chauffage de 100 gr. d'huile avec de l'eau. Les acides organiques devront être déterminés par analyse volumétrique, à l'aide d'une solution de $\frac{1}{10}$ n. d'alcali à l'alcool; pour les huiles claires, on emploiera une solution de 10 cm³. d'huile dans un mélange d'alcool et d'éther; pour les huiles foncées, la même quantité d'huile dans un extrait d'alcool absolu.

25. La quantité d'acide sera exprimée en pourcent du SO_2 ou en centimètres cubes d'une solution alcaline $\frac{1}{10}$ normale pour 1 gr. d'huile.

2. SOLUBILITÉ DANS LA BENZINE OU LE BENZÈNE.

26. On peut se passer, en général, de déterminer la solubilité des huiles claires dans la benzine ou le benzène.

Cet essai ne devient nécessaire que pour les huiles troubles.

27. Les huiles foncées doivent se dissoudre complètement dans le benzène. Les parties insolubles dans la benzine et dans un mélange d'alcool et d'éther ne doivent pas être désignées comme étant de l'asphalte ou du bitume, mais en général comme matière asphaltée.

28. On détermine les substances asphaltées par leur solubilité dans de la benzine pure. La benzine devra avoir un poids spécifique de 0,675—0,705, à + 15° et comme limites extrêmes d'ébullition 65 à 95°. La dissolution des huiles sera effectuée, pour les essais qualitatifs, dans des éprouvettes de 15 mm. de largeur et dans la proportion de 1 volume d'huile pour 40 volumes de benzine. Après vingt-quatre heures de repos, à l'abri de la lumière directe du soleil, on observera s'il s'est formé un dépôt. Si un essai qualitatif donne un résultat positif, on examinera le dosage quantitatif, en prenant 5 gr. d'huile dans les mêmes conditions que pour l'essai qualitatif.

29. Des substances asphaltées ne doivent, en général, pas se trouver dans les huiles. La présence des pareilles substances peut être reconnue en déterminant les substances asphaltées dans l'huile filtrée ou non filtrée.

3. HUILE GRASSE.

30. On constate qualitativement la présence d'huile grasse en chauffant pendant un quart d'heure 3 à 4 cm³. de l'huile à examiner dans un bain de paraffine jusqu'à la température de 240° environ, en y mettant un morceau d'hydroxyde de sodium ou de sodium métallique: après refroidissement à la température ambiante, si les huiles renferment des huiles grasses, il se produit l'écume caractéristique de savon ou le liquide prend une apparence gélatineuse. L'écume de savon est le signe caractéristique.

téristique de la présence d'huiles grasses dans les huiles à cylindres.

31. Quantitativement, la présence d'huile grasse est déterminée d'après la quantité approximative de graisse présente et, selon le degré d'exactitude exigé, par l'analyse, soit par la détermination du coefficient de saponification, soit par le dosage en poids d'après SPITZ et HÖNIG.

4. HUILE RÉSINEUSE

32. Pour expertiser de l'huile résineuse, on en prend un échantillon de 5 cm.³, que l'on agite avec de l'acide sulfurique du poids de 1,6.

La tolérance de la teneur en substances asphaltées sera accommodée à l'utilisation diverse de ces huiles. Pour expertiser la solubilité dans la benzine des huiles de graissage foncées, on emploiera une benzine normale, ayant son point d'ébullition de 65° à 95°, d'une composition homogène, aussi libre que possible d'hydrocarbures non saturés, d'un poids spécifique de 0,695 à 0,705.¹⁾

Les solutions de benzine ne doivent pas être chauffées pendant la séparation de l'asphalte à plus de 20°, ni à moins de 15°. Il faudra en outre employer, aussi bien pour le dosage qualitatif que pour celui quantitatif, une proportion de 40 fois autant de benzine, outre la quantité nécessaire pour les lavages. Pour le dosage de la teneur en asphalte, il faudra employer un bon papier à filtrage, par ex. le papier de SCHLEICHER et SCHÖLL, à Dürren (Marque Weisband).

Le dosage des substances asphaltées au moyen du mélange d'alcool et d'éther devra servir de préférence à établir des comparaisons ou des identifications; on permettra une tolérance de 0,5% par rapport à la valeur moyenne déduite de 3 essais.

5. DÉTERMINATION DE L'HUILE RÉSINEUSE.

33. Pour déterminer la présence d'huiles résineuses, on agite fortement un échantillon de 5 cm.³ d'huile avec de l'acide sul-

¹⁾ Une benzine de cette qualité est fabriquée actuellement par Zeller et Gmelin à Eslingen, Wurtemberg, sous le contrôle du «Materialprüfungsamt», Gross-Lichterfeld.

turique, au poids spécifique de 1,6. Quand, après la séparation des couches, il ne se produit qu'une coloration jaune et brune de la couche acide, et non pas la coloration rouge caractéristique pour l'huile résineuse, alors l'huile examinée est libre d'huile résineuse. Si l'acide se colore, l'huile devra être soumise à un essai plus exact quant à sa teneur en huile résineuse et cela d'après le procédé quantitatif (extraction d'après STORCK à l'alcool à 96^o/₁₀₀, polarisation, etc.). Le poids spécifique très élevé de l'huile résineuse (plus de 0,970 à 15^o) et sa solubilité très grande et complète dans l'alcool absolu, permettent de reconnaître facilement l'huile résineuse dans les huiles minérales. Pour constater l'huile résineuse, outre le procédé à l'acide sulfurique 1,6, on agite un petit échantillon de l'huile à examiner avec de l'anhydride acétique auquel on ajoute ensuite une goutte d'acide sulfurique 1,6. La coloration en violet démontre la présence de l'huile résineuse.

6. DÉTERMINATION DE L'EAU.

34. La détermination de l'eau dans des huiles ne sera faite quantitativement que si l'essai qualitatif a fait constater une quantité appréciable. Pour les huiles qui s'enflamment au-dessous de 240^o dans l'appareil PENSKY, la détermination se fera de la façon suivante: on prendra une quantité de 10 à 15 gr. de l'huile originelle déshydratée, et on la chauffera sur un bain d'eau bouillante dans des capsules en verre, jusqu'à complète disparition de toute formation d'écume. Par la différence résultant des pertes de poids des deux essais, on calculera la quantité d'eau que renferme l'huile à examiner. La déshydratation de l'huile avant le chauffage se fait en agitant l'huile légèrement chauffée dans un ballon ERLÉNMEYER avec du chlorure de calcium et en la filtrant ensuite sur un filtre sec.

Dans les cas particuliers, s'il s'agit d'huiles fortement aqueuses (graisses consistantes), on déterminera la quantité d'eau d'après le procédé MARCUSSON, c'est à dire qu'on distillera une assez grande quantité d'huile avec du xylène et on mesurera l'eau distillée. ¹⁾

¹⁾ Mitteilungen a. d. Kgl. Materialprüfungsamt. 1907. Heft 2.

7. ALCALIS ET SELS.

35. On déterminera la présence des alcalis et des sels inorganiques dans l'extrait aqueux obtenu conformément au § 25.

La présence de sels, acides naphthéniques, est reconnaissable dans cet extrait par une émulsion persistante.

III. ESSAIS COMPLÉMENTAIRES

1. POINT D'IGNITION.

36. La détermination du point d'ignition n'est pas en général nécessaire pour les huiles de graissage. Cependant, il est recommandable dans certains cas de déterminer aussi le point d'ignition, notamment quand le point d'inflammabilité est très bas.

37. La détermination se fera dans des creusets en porcelaine, ouverts, de 4 cm. de diamètre et de 4 cm. de hauteur, sur une capsule plate à bain de sable. Les creusets devront être ensevelis jusqu'à moitié dans le sable. Le chauffage se fera graduellement, de sorte que la température s'élèvera de 4 à 6 degrés par minute.

2. DISTILLATION.

38. La preuve par distillation ne doit être faite que lorsque un point d'inflammabilité très bas fait soupçonner la présence d'huiles volatiles.

39. La preuve par distillation sera effectuée en général au moyen du ballon ENGLER, avec 100 cm.³ d'huile. Le chauffage de l'huile ne devra pas dépasser 320°. ¹⁾

3. ÉVAPORATION.

40. La détermination des quantités qui s'évaporent au chauffage des huiles dans un creuset ouvert n'est exigible que par exception, par exemple pour comparer, dans certains cas, l'évaporation des huiles qui sont employées dans des machines à haute pression, dans les transformateurs, etc.

41. Pour des déterminations exactes, on recommande le dosage des quantités évaporées d'après le procédé de HOLDE ²⁾.

¹⁾ Verhandlungen des Vereines für Gewerbebeiss. 1887.

²⁾ Mitteilungen der Königl. Techn. Versuchsanstalten 1902. Pages 67—60.

4. PARAFFINE.

42. On peut en général se dispenser de déterminer la quantité de paraffine dans l'examen des huiles de graissage. Dans certains cas, par exemple pour démontrer la provenance des huiles ou en cas de litige, on pourra utiliser le procédé de HOLDE.

B. HUILES LAMPANTES

1. CARACTÈRES DISTINCTIFS EXTÉRIEURS.

1. La coloration d'une huile lampante n'est pas caractéristique pour son pouvoir éclairant. S'il s'agit de faire un essai, on utilisera les appareils usités dans le commerce.

2. Pour apprécier l'ascension du pétrole dans la mèche, il convient de déterminer la viscosité par un viscosimètre, spécialement construit pour huiles lampantes ayant une embouchure étroite. On recommande en particulier de poursuivre les expériences au moyen du viscosimètre à pétrole de ENGLER, modifié par URBELOHDE.¹⁾

2. POIDS SPÉCIFIQUE.

3. Pour la détermination du poids spécifique au moyen des thermo-aéromètres officiellement contrôlés, il n'y a rien à ajouter aux prescriptions admises pour les huiles de graissage.

4. On maintient pour la détermination du poids spécifique la température normale usuelle de 15° et, comme unité, l'eau pure à + 4°.

3. POINT D'INFLAMMABILITÉ.

5. Il n'y a rien à ajouter sur la détermination du point d'inflammabilité au moyen de l'appareil d'ABEL.

4. DISTILLATION.

6. La distillation fractionnée s'effectuera d'une façon continue dans le ballon ENGLER, mais il faudra recueillir des résultats en

¹⁾ Post. Chem. techn. Analyse. 1906. Bd. I, Heft 2, page 318. Constructeurs SOMMER & RUNGE, Berlin, Wilhelmstrasse 122.

expérimentant d'après le dispositif décrit par HOLDE et UBELLOHDE. ¹⁾

a) Les fractions de la distillation jusqu'à 150°, de 150° à 200°, de 200° à 250°, de 250 à 275°, de 275 à 300° seront recueillies et mesurées volumétriquement, tandis que le résidu du ballon sera déterminé par le pesage. La correction pour le fil de mercure qui ne se trouve pas dans la vapeur devra être faite antérieurement, et il faudra en tenir compte pour chacune des fractions. On devra également indiquer l'état barométrique.

b) Le tube réfrigérant devra être parfaitement séché avant la distillation. Le commencement de l'ébullition est le point où la première goutte tombe de l'extrémité du réfrigérant de l'appareil ENGLER.

c) En général, on mesurera les fractions par volume; seulement pour des recherches plus précises on déterminera le poids des produits distillés.

d) On ne prendra en considération les différences de température des fractions mesurées et pesées que dans le cas où les produits de distillation n'auraient pas été ramenés à la température ambiante,

e) On détermine les parties qui distillent au-dessus de 300°, mais il n'est pas nécessaire de déterminer celles qui restent non distillables dans les résidus.

5. DEGRÉ DE RAFFINAGE.

7. *a)* La détermination de l'acidité s'effectuera volumétriquement en dissolvant le pétrole d'après le procédé connu, dans un mélange d'alcool et d'éther, en prenant au moins 100 cm³ d'huile.

b) L'épreuve par la soude, décrite dans la Chimie technique de MUSSPRATT (1898 pp. 2234), n'est prescrite que pour les pétroles russes. Si l'épreuve donne un résultat positif, on déterminera la présence de sels des acides naphthéniques par les cendres provenant de la combustion d'un litre d'huile, qu'on commencera par distiller en le réduisant jusqu'à 30 cm³. Si l'épreuve par la soude donne un résultat négatif, la combustion

¹⁾ ENGLER U. UBELLOHDE Post. Chem. Tech. Analyse Bd. I, Heft 2. Kap. VII. et Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt. Gr.-Lichterfelde. Verfertiger SOMMER & RUNGE, Berlin, Wilhelmstrasse 122.

ne sera pas effectuée, puisque dans ce cas il n'y a pas de quantités appréciables de sels organiques.

c) En agitant à parts égales du pétrole et de l'acide sulfurique au poids spécifique 1,75, ce dernier ne doit prendre qu'une très faible coloration.

d) Pour déterminer la présence d'hydrocarbures non saturés, on se sert, provisoirement, du procédé qui consiste à agiter l'huile avec de l'acide sulfurique à 1,83, contenant 20 % d'acétate d'hydrogène. Un procédé devra être encore élaboré, en partant des méthodes déjà connues, par exemple de celles de KRÄMER et BÖTTCHER.¹⁾

6. CONGÉLATION.

8. Pour établir le point de congélation, on utilisera toujours des échantillons frais et non ceux qui ont été refroidis longtemps auparavant.

Outre cet examen, il reste à déterminer le point de congélation des résidus de la distillation, obtenus à une température de 300°

7. PARAFFINE.

9. Le dosage de la paraffine ne doit pas en général être effectué. On n'utilisera pour une détermination quantitative que les parties distillant au-dessus de 250°. (Voir page 801 § 4).

8. SOUFRE.

10. La détermination de la présence de soufre se fera quantitativement d'après la méthode HEUSSLER.²⁾

9. DÉTERMINATION DU POUVOIR ÉCLAIRANT.

11. a) Pour le pouvoir éclairant, on prendra comme unité de mesure la bougie Hefner (la lampe à Amylacétate). Pour la transformation de l'unité Hefner en d'autres unités, on utilisera les tableaux publiés par le „Verein der Gas- und Wasserfachmänner.“ Pour des déterminations photométriques exactes, le photomètre à tache d'huile n'est pas approprié; il faudra em-

¹⁾ KRÄMER UND BÖTTCHER. Verhandlung des Vereins für Gewerbleiß 1887.

²⁾ (Ztsch. für angew. Chem. 1895 pp 225; ENGLER; Chemiker Ztg. 1896, pp. 1897).

ployer les photomètres de Lummer, Brodhun ou d'autres photomètres modernes.¹⁾

b) Le pouvoir éclairant d'une huile d'éclairage ne dépend pas seulement de sa composition, mais tout particulièrement aussi de la construction de la lampe et du cylindre qui seront employés pour déterminer la puissance lumineuse.

Pour les essais sur le pouvoir éclairant, on se dirigera d'après les prescriptions suivantes:

c) On indiquera la lampe avec laquelle on fera l'essai du pétrole, en particulier la mesure du bec, du cylindre, la distance du bord du bec au niveau d'huile, avant et après l'expérience.

d) Avant l'expérience, on séchera la mèche pendant 2 heures à 100°. On la plongera ensuite, chaude, dans l'huile lampante pour l'y laisser tremper une heure. Le bord de la mèche devra être coupé avec soin au moyen de ciseaux jusqu'à l'obtention d'une flamme régulière.

e) La durée de la combustion sera en général de 6 heures ce n'est que dans des cas particuliers qu'on pourra choisir une durée de combustion sensiblement plus longue.

f) Pendant le premier $\frac{1}{4}$ d'heure, on montera la flamme à la plus grande hauteur possible; plus tard, $\frac{1}{4}$ d'heure avant le premier mesurage photométrique, on la haussera de nouveau; ensuite on l'abandonnera à elle-même, sans plus y toucher.

g) Les notations photométriques devront être faites après la 1-ère, la 2-ème, la 3-ème, la 4-ème, la 5-ème et la 6-ème heures.

h) Pour déterminer la consommation totale d'huile, on recourt en général au pesage de la lampe, avant et après l'essai.

Pour obtenir des déterminations exactes, il faut peser la lampe à chaque essai photométrique. Les différences de température éventuelle de l'huile sont sans influence sensible sur le pesage. On indiquera aussi, outre la puissance lumineuse moyenne et la quantité totale de pétrole brûlé, la consommation par bougie et par heure.

12. Sans mesures photométriques, on ne pourra tirer des conclusions sur le pouvoir éclairant, basées sur des essais physiques et chimiques, que lorsque l'origine de l'huile sera indubitablement établie.

¹⁾ Journal für Gasbeleuchtung und Wasser-Versorgung.

UNIFICATION DES MÉTHODES D'ESSAI DES PÉTROLES

RAPPORT PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION FRANÇAISE, COMPOSÉE DE M. :
CALVET, DESVIGNES, GUILBERT, GUISELIN, TASSILY

I. — PÉTROLES BRUTS

1. — Densité. — Densimètre sensible à 15^e centig. réels. Prendre comme point d'affleurement le haut du ménisque.
2. — Couleur. — Termes en usages.
3. — Inflammabilité. — Les appareils PENSKY, bien que d'un emploi un peu délicat, paraissent les seuls capables de fournir des résultats sûrs et comparables.

3 bis. — Définition des points :

a. — l'empérature à laquelle il faut porter le liquide pour qu'une petite flamme promenée à la surface produise l'inflammation des vapeurs produites ;

b. — d° pour que tout le liquide s'enflamme.

4. — Fractionnement. — Opérer sur pétrole brut séché sur So_2Na_4 anhydre, 2 kg. de liquide dans un récipient de 3 litres, fractionnement en 20 parties de 100 gr. chacune. Le fractionnement en poids permet d'éviter les corrections de température que nécessiterait le fractionnement en volumes.

Durée de la distillation : dix minutes par 100 g. environ. Températures limites de chaque fractionnement prises le réservoir du thermomètre étant placé un peu au-dessous de l'orifice d'écoulement des vapeurs.

5. — Courbes. — Courbe des densités. — Courbes des températures : en fonction des proportions % de distillé écoulé. — Courbes d'origine : en fonction des températures et des densités.

6. — Etude des fractionnements. — Inflammabilité, Densité, Point d'ébullition, Couleur, Odeur, Point de congélation, Observations sur le brûlage dans les lampes du Congrès.

7. — Résidu. — Voir huile de graissage.

II. — PÉTROLES RAFFINÉS

1) Densité. — Comme pour le brut.

2) Inflammabilité. — Appareils PENSKY.

3) Rendement. — Distillation suivant ENGLER.

Il y aurait lieu de doubler les proportions de liquide et le volume de l'appareil.

4) Nomenclature des fractionnements au point de vue commercial. (Commission spéciale.)

5) Couleur. — Par comparaison avec solution étendue de bichromate et exprimée en milligrammes de bichromate par litre.

6) Congélation. — Faire cristalliser puis laisser réchauffer. Noter la température à laquelle le liquide devient clair.

7) Capillarité. — Mèche plate de dimensions définies formant siphon, les hauteurs H et h étant elles-mêmes fixées et le liquide étant mis en mouvement par H vers h. La capillarité sera mesurée par le poids de liquide transporté en deux heures.

8) Combustion dans les lampes. (Commission spéciale).

Noter le nombre de grammes usés et le nombre de carcel-heures fournies.

III. — HUILES LOURDES

1) Cracking. — Combien l'huile lourde peut-elle fournir d'essence et de lampant par cracking? Faire un cracking à onde et fractionner. Deuxième cracking: le fractionnement devra être sensiblement identique au précédent si le cracking a été complet.

2) Huile solaire. — Valeur indiquée par le chiffre obtenu en faisant le produit du nombre de m³ de gaz riche produit avec 100 kg. d'huile, par le pouvoir éclairant du gaz en carrels.

3) Dosage paraffine. — Méthode de HOLDEN.

IV. — HUILES DE GRAISSAGE

1. — Densité. — Mêler à l'huile son poids de benzine cristallisable, prendre la densité du mélange par le densimètre à

15° centig. réels et calculer ensuite la densité de l'huile de graissage celle de la benzine étant connue.

2. — Inflammabilité. — Appareil PENSKY.

3. — Viscosité. — Déterminée aux températures suivantes :

15° — 35° — 50° — 75° — 100° centigrades

Emploi de l'ixomètre de BARBEY, délicat à régler, mais donnant des résultats exacts et rationnels.

3 bis. — Examen à l'appareil MARTENS.

4. — Capillarité. — Durée de l'ascension de l'huile dans une mèche de dimensions fixées ou à fixer.

5. — Couleurs. — Echelles de teintes. Il en existe plusieurs, on pourrait en adopter une de préférence, s'il y a lieu.

6. — Acidité. — Titrage volumétrique à la phtaléine. Exprimer l'acidité en . . .

7. — Recherche de l'huile de résine. — Réaction de HALPHEN.

8. — Goudron. — Méthode de la Compagnie du Nord, Résultat en vol. o/o.

9. — Entraînement par la vapeur d'eau. — Essai à l'appareil du Congrès.

V. — PARAFFINES

1. — Point de fusion. — Plus exactement point de solidification, en notant la température fixe au moment de la congélation.

DÉFINITION DES PRODUITS COMMERCIAUX

RAPPORT PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION FRANÇAISE, COMPOSÉE DE M. :
BENOIT GIRON, GUISELIN.

Seront dénommées :

Essences. — Les produits qui, suivant ENGLER, distilleront avant 150° C :

Essences légères, de 0 à $+ 75^{\circ}$ C.

Essences — de $+ 75$ à 125° C.

Essences lourdes, de $+ 125^{\circ}$ à $+ 150^{\circ}$ C.

Huiles lampantes. — Les produits qui, suivant ENGLER, distilleront de 150° à $+ 300^{\circ}$ C :

La qualité pouvant être définie plus complètement par un fractionnement en poids des produits passant :

De $+ 150$ à $+ 175^{\circ}$ C (huiles légères).

De $+ 175$ à $+ 275^{\circ}$ C (huiles de cœur).

De $+ 275$ à $+ 300^{\circ}$ C (pétroles lourds).

Et par l'essai de combustion dans les lampes du Congrès.

Gasöl. — Les produits passant au-dessus de 300° C et ne pouvant servir ni au graissage, ni à l'éclairage.

Huiles de graissage. — Huiles épaisses, celles qui posséderont à $+ 35^{\circ}$ C une fluidité nulle (à l'ixomètre BARBEY).

Huiles demi-fluides, celles qui posséderont à $+ 15^{\circ}$ C une fluidité inférieure à 15 (à l'ixomètre BARBEY).

Huiles fluides, celles qui auront à $+ 15^{\circ}$ C une fluidité supérieure à 15 (à l'ixomètre BARBEY).

Paraffine. — Paraffines blanches.

Paraffines brutes.

(Compléter la définition par le point de fusion).

Vaselines. — (Définir la vaseline par la couleur et l'origine).

La vaseline blanche doit être rigoureusement inattaquable à froid par l'acide sulfurique à 66° B.

POUR LA CLASSIFICATION DES TRANSPORTS

Produits dangereux: les essences.

Produits non dangereux, tous les autres, à classer en produits: liquides, solides.

POUR LES TRANSACTIONS COMMERCIALES:

Unités de poids et de volume adoptées par le système métrique décimal: quintal — 100 kgs. de préférence.

Le Groupe ajoute qu'il exprime son désir de voir disparaître le terme benzine employé pour dénommer des essences quelconques.

APPAREILS ET MÉTHODE PERMETTANT DE CARACTÉRISER LA VALEUR ÉCLAIRANTE DES PÉTROLES LAMPANTS DESTINÉS À L'ÉCLAIRAGE.

RAPPORT PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION FRANÇAISE COMPOSÉE DE M. M. :
GUILBERT, COLLIN, GUISELIN, PIHAN.

Le Groupe français du Congrès du Pétrole de 1907 invite le Congrès de Bucarest à décider l'application universelle et exclusive d'une même méthode et appareils d'essai pour déterminer la valeur éclairante et pratique des pétroles lampants destinés à l'éclairage.

La Commission chargée par le Groupe français du soin de rechercher la méthode d'essai en question et de choisir les appareils types à appliquer à ces essais est composée de :

MM. GUILBERT, chimiste en chef et délégué de la Compagnie du chemin de fer de l'Ouest.

COLLIN, ingénieur et délégué de la Compagnie du chemin de fer du Nord.

GUISELIN, ingénieur et délégué de la Compagnie Industrielle des pétroles.

PIHAN, chef du Laboratoire de l'éclairage et délégué de la Compagnie du chemin de fer du Nord, rapporteur de la Commission.

Cette Commission est d'avis de proposer au Congrès l'application universelle de la méthode d'essai de combustion, suivie depuis de nombreuses années au chemin de fer du Nord, pour la détermination de la valeur éclairante des pétroles destinés à sa consommation.

Les appareils de combustion sur lesquels la Commission a porté son choix et qu'elle propose comme types sont :

A — le bec „Kosmos" 12 lignes monté sur un récipient en laiton de 12 centimètres de diamètre sur sept centimètres de hauteur et pourvu d'un verre spécialement calibré.

Ce bec d'un usage très courant servira, notamment, à déterminer la valeur éclairante des pétroles destinés à la consommation domestique. Un essai comporte l'emploi de 3 lampes, becs, mèches, verres dits du Congrès de Bucarest, garnies du même échantillon de pétrole et dont les flammes, 30 minutes après allumage, sont réglées au photomètre à une intensité égale à de carcel-huile quelque soit l'étalon employé.

Aussitôt après le réglage photométrique ci-dessus les lampes sont pesées et, l'heure notée, pour déterminer, en fin d'essai, par une deuxième pesée, la quantité de pétrole consommé: par lampe heure (L) et par étalon moyen heure (E) de lumière obtenue.

Deux, six et dix heures après le réglage des flammes, déterminer, au photomètre, leur variation de puissance lumineuse; prendre la moyenne de chacun de ces trois résultats et avec les nombres obtenus construire une courbe partant du nombre d'unités lumière de réglage des flammes; prendre la moyenne générale de tous les résultats obtenus et la représenter par une ligne horizontale placée à la hauteur convenable sur le même graphique; ce sera l'intensité lumineuse générale moyenne (M) des flammes durant l'essai.

D'après ces résultats: $\frac{L}{M} = E$

E = la valeur économique ou éclairante du produit essayé; basée sur la quantité qu'il serait nécessaire d'en consommer, en pratique, pour produire, en moyenne, un étalon de lumière à l'heure.

La courbe des variations d'intensité pendant l'essai, permettra d'évaluer la durée d'éclairage utile que le produit peut fournir, en admettant que cette durée doit être égale au temps pendant lequel l'intensité moyenne des flammes n'est pas supérieure de 20% à ce qu'elle était au début.

B. — Le bec plat sept lignes LUCHAIRE (spécialement établi pour le Congrès), monté sur un récipient semblable à celui du bec précédent, pourvu d'une mèche (Lebas, de Paris) spéciale et d'un verre bombé suivant un de ses axes et aplati suivant l'autre (type Nord), servira à essayer les pétroles destinés aux pays ou aux consommateurs importants (Compagnies des Chemins de fer) utilisant plus spécialement ce genre de becs.

Même mode opératoire que ci-dessus pour les essais, sauf

qu'il faudra régler la flamme à six dixièmes de Carcel-huile; prolonger l'essai de combustion pendant quatorze heures et déterminer les variations d'intensité des flammes aux 5-me, 10-me et 14-me heures comptées depuis l'heure du réglage.

La Commission est d'avis que son rapporteur dépose sur le bureau du Congrès à Bucarest:

1. Un exemplaire complet avec dessins de chacun des appareils types destinés aux essais de combustion;

2. Un rapport détaillant la méthode d'essai ci-dessus résumée;

3. Des conclusions tendant à ce que le Congrès décide:

a) Que les spécifications habituelles ayant pour but de définir la valeur commerciale des pétroles destinés à l'éclairage seront complétées, à l'avenir, par celles résultant des essais de combustion et de consommation pratiqués avec les deux appareils types (Kosmos, 12 lignes et bec plat 7 lignes) selon la méthode décrite par M. A. PHAN.

b) Que les bulletins d'essai devront contenir non seulement les résultats numériques obtenus au photomètre mais encore la représentation graphique de ces résultats — cela pour en faciliter la lecture et les rendre immédiatement comparables d'un pays à l'autre, quelle que soit la valeur de l'étalon ayant servi à les obtenir.

EMPLOIS DES RÉSIDUS LOURDS DANS L'INDUSTRIE

RAPPORT DÉPOSÉ PAR LA COMMISSION FRANÇAISE, COMPOSÉE DE :

ARBEL, DANSET, HENRY et GUISELIN

La Commission pour l'admission temporaire composée de MM. ARBEL, DANSET, HENRY et GUISELIN a décidé que la Commission pour l'Admission Temporaire devait changer de titre.

L'Admission Temporaire ne permet l'utilisation des résidus que dans les ports-francs ou dans les pays étrangers, elle ne peut faire bénéficier que l'industrie du raffinage des pétroles.

Les progrès de l'industrie générale d'un pays sont fonction des prix et des qualités des combustibles employés, c'est un non sens commercial, que de favoriser l'industrie étrangère par l'admission temporaire.

Tout Etat soucieux de sa prospérité doit faciliter lui-même l'emploi des résidus du pétrole et cela par une prime à la consommation.

Ces produits résiduels sont d'un maniement commode, sans danger.

Au point de vue social, leur emploi serait humanitaire, puisqu'il permettrait de diminuer la production des charbons et aiderait au bien-être des ouvriers mineurs si éprouvés.

APPLICATION DE LA LOI

Tout producteur pouvant vérifier que la vente a été faite à des industries agréées par l'État, „comme ne pouvant pas utiliser ces résidus autrement que dans des moteurs spéciaux ou simplement comme combustibles“, serait autorisé à produire une demande de dégrèvement.

Exemple. — Les Compagnies de chemin de fer qui pourraient faire bénéficier toutes les industries d'un pays.

Les Services Municipaux (suppression des fumées à l'intérieur des villes, goudronnage des routes, etc.)

Les Compagnies de navigation.

La Marine.

La Guerre.

Les Travaux Publics, etc.

BERICHT DES DEUTSCHEN KOMITÉS FÜR DEN III. INTERNATIONALEN PETROLEUMKONGRESS.

VON
CURT PROESSDORF.

I.

Das Deutsche Comité für den III. Internationalen Petroleumkongress zu Bukarest hat in seiner Sitzung vom 11. August in Berlin den Antrag Dr. WEINSTEIN, für photometrische Versuche geaichte Normal-Lampen zu schaffen, angenommen und wird diesen Antrag auf dem Kongress zur Diskussion stellen.

Vorgeschlagen sind als Normal-Lampen

- a. ein 14" Rundbrenner „Kosmos W. & W.“
- b. ein noch zu vereinbarender Flachbrenner.

Zu diesem Antrage Dr. WEINSTEIN mache ich die folgenden

VORSCHLÄGE:

I. Als Normal-Lampen für amtliche Untersuchungen schlage ich vor

- a. den 14" Rundbrenner „Kosmos W. & W.“ mit Kniff-Zylinder
- b. den 10" Bayonettverschluss-Flachbrenner mit Flachbrenner-zylinder.

II. Diese Brenner sind zu bezeichnen als Normal-Lampe I. und II.

III. Die Dimensionen der Lampenteile der Normal-Lampe I. seien die folgenden:

1. der 14" Rundbrenner „Kosmos W. & W.“
 - a. ausserer Durchmesser des Dochtrohrendes — 24 mm.

- b. innerer Durchmesser des Dochtrohrendes — 16 mm.
- c. Durchmesser des offenen Mantels, der als Teil der Brennergalerie um das Dochtrohr herumliegt . 36 mm.
- d. Brenner-Brückenhöhe, der senkrechte Abstand des Dochtrohrendes vom Boden der Brennergalerie, da, wo der Zylinder aufsitzt 32 mm.
- 2. der 14" Kniff-Zylinder. Derselbe soll poliert sein.
 - a. Höhe des Kniff-Zylinders 260 mm.
 - b. Innerer Durchmesser des Kniff-Zylinders
 - unten 48 mm.
 - oben 28 mm.
 - in der Einschnürung 23 mm.
 - c. Einschnürungshöhe des Kniff-Zylinder 48 mm.
- 3. Der Docht soll aus guter Baumwolle hergestellt sein. Die Qualität der Baumwolle, sowie die Dochtbreite sind zu vereinbaren.
- 4. Der Ölbehälter soll aus einem viereckigen Weissblechkasten mit eingelötetem Vasenring bestehen und 20 cm. breit und 8 cm. hoch sein.

IV. Die Dimensionen der Normal-Lampe II. bezw. deren Lampenteile seien die folgenden:

1. der 10" Flachbrenner.

Derselbe soll Bayonettverschluss-Kappenoberteil haben.

- a. Länge der Dochtspalte 23 mm.
- b. Breite der Dochtspalte 4,5 mm.
- c. Länge der Brennerkappenspalte 31 mm.
- d. Breite der Brennerkappenspalte 7,5 mm.
- e. Senkrechter Abstand des obersten Kappenrandes vom Dochtrohrende 14 mm.

2. der Flachbrenner-Zylinder.

Derselbe soll poliert sein.

Die Form und Höhe des Zylinders sind noch zu vereinbaren.

3. der Flachbrennerdocht.

Derselbe soll aus guter Baumwolle bestehen und locker gewebt sein. Die Dochtbreite ist noch zu vereinbaren.

- 4. Der Ölbehälter soll aus einem viereckigen Weissblechkasten bestehen, dessen Breite 15 cm. und dessen Höhe 8 cm. betragen soll.

V. Sämtliche Lampenteile sind von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg auf die vorgeschriebenen Dimensionen zu prüfen und durch bewährte Firmen mit einem diesbezüglichen Prüfungsschein der Reichsanstalt in den Handel zu bringen. Die Normal-Dochte und Normal-Zylinder sind als von der Reichsanstalt geprüft zu kennzeichnen und auch einzeln durch bewährte Firmen den Prüfern zugänglich zu machen.

VI. Die Aichung der Normal-Lampen geschieht durch die Physikalisch-technische Reichsanstalt Charlottenburg mit Hilfe eines noch zu vereinbarenden „Normal-Petroleum“ derart, dass die Normal-Lampen mit diesem „Normal-Petroleum“ auf einem Photometer mit Lummer-Brodhun'schen Photometerkopf Lichtstärken von

- a. mindestens 10 Hefnerkerzen auf Normal-Lampe I.
 - b. mindestens 6 Hefnerkerzen auf Normal-Lampe II.
- geben.

Die Ermittlung dieser Lichtstärken, welche als „Normal-Vergleichs-Lichtstärken“ zu bezeichnen sind, geschieht nach Massgabe der noch zu vereinbarenden Bestimmungen über die Grundsätze für die Prüfung von Leuchtöl. (siehe VIII.)

Zeigen die Normal-Lampen die unter VI. a. & b. gekennzeichneten Lichtstärken, so sind dieselben mit dem Aichstempel der Reichsanstalt zu versehen und mit dem Prüfungsschein als „amtlich geprüfte Normal-Lampe I. und II.“ für den Handel freizugeben.

VII. Als „Normal-Petroleum“ schlage ich ein genau traktioniertes Leuchtpetroleum amerikanischer Provenienz vor mit Rücksicht darauf, dass der 14" Rundbrenner „Kosmos W. & W.“ hinsichtlich Luftzufuhr für das spezifisch leichtere amerikanische Petroleum konstruiert ist und von einer Normal-Lampe verlangt werden muss, dass dieselbe mit Normal-Petroleum einwandfrei brennt.

Über die Zusammensetzung des „Normal-Petroleum“ sind noch Vereinbarungen zu treffen.

Das Normal-Petroleum muss den Prüfern jederzeit zugänglich gemacht werden.

VIII. Die photometrische Prüfung auf den Normal-Lampen denke ich mir folgendermassen:

Ein noch zu vereinbarendes Quantum „Normal-Petroleum“ wird in die Normal-Lampe eingegossen. Nachdem die Normal-Lampe einige Stunden der Ruhe überlassen war und sich der Normal-Docht voll Leuchtstoff gesaugt hat, wird der Normal-Docht durch Absengen des Dochtendes mit einem glühenden Bandeisen egalisiert. Darauf wird die Normal-Lampe ohne Zylinder gewogen. Nachdem die Lampe gleichmässig angezündet wurde, wird die Flamme nach und nach innerhalb der ersten Viertelstunde auf die grösstmögliche Flammenhöhe eingestellt, nach Verlauf einer weiteren Viertelstunde, also eine halbe Stunde nach dem Anzünden so hoch als möglich geschraubt und dann das erste Mal photometriert. Alsdann wird die Normal-Lampe sich selbst überlassen und nach 2, 4 Stunden und kurz vor Ablauf der 6-ten Brennstunde abermals photometriert. Aus den ermittelten Lichtstärken wird das arithmetische Mittel gezogen und das Resultat hieraus als die

„Normal-Vergleichslichtstärke“ angesprochen.

Diese muss stets mindestens 10 Hefnerkerzen bei Normal-Lampe I bzw. 6 Hefnerkerzen bei Normal-Lampe II betragen.

Von dem Prüfer ist die Normal-Vergleichslichtstärke des Normal-Petroleum für jede Normal-Lampe vor Beginn der weiteren photometrischen Versuche mit anderen mit dem Normal-Petroleum zu vergleichenden Leuchtölen genau festzustellen. Die Prüfung der zu untersuchenden Leuchtöle geschieht nach denselben Grundsätzen. Die Resultate dieser Prüfungen werden als „Lichtstärke im Mittel“ angesprochen und mit den „Normal-Vergleichslichtstärken“ des Normal-Petroleum verglichen.

Das untersuchte Leuchtpetroleum bzw. dessen Leuchtkraft ist zu bezeichnen:

- a. über normal, wenn das Petroleum auf der Normal-Lampe mehr Hefnerkerzen abgibt, als das Normal-Petroleum.
- b. normal, wenn das Petroleum die gleichen Hefnerkerzen abgibt, wie das Normal-Petroleum,
- c. unter normal, wenn das Petroleum weniger Hefnerkerzen abgibt, als das Normal-Petroleum,
- d. ungenügend, wenn das untersuchte Petroleum weniger als 10 Hefnerkerzen auf Normal-Lampe II. abgibt.

Ausser der „mittleren Lichtstärke“ und dem Gesamtverbrauch an Leuchtöl ist auch der „Verbrauch pro Kerzenstunde“ anzugeben. Ferner ist anzugeben, ob die Dochtverkohlung im Vergleich zu der Verkohlung des Normal-Petroleums auf den Normal-Lampen stark, schwach oder normal war.

