

Aus dieser wässrigen Lösung der Seife können nun die Fettsäuren auf bekannte Weise abgeschieden werden; die im Wasser löslichen Fettstoffe sind durch Ausschütteln des Filtrates mit Äther abzusondern.

Im Wasser und Alkohol lösliche Extractivstoffe sind bei der Fettsäurebestimmung durchaus nicht hinderlich.

Nach oben angegebenen Verfahren wurde die nun folgende Analyse einer Kräuterseife, die mit Ultramarin gefärbt war, durchgeführt. Die Glycerinbestimmung wurde nach Benedikt und Zsigmondy vorgenommen.

| | |
|---|---------------------|
| Wasser | 33,42 |
| Fettsäuren | 40,94 ¹⁾ |
| Glycerin | 8,13 |
| Na ₂ O (gebunden) | 4,99 |
| Na ₂ CO ₃ | 1,06 |
| Na ₂ SO ₄ | 1,91 |
| NaCl | 4,64 |
| SiO ₂ | 1,76 |
| Im Wasser und Alkohol } unlösliche Pflanzenstoffe } | 4,82 |
| Summe | 101,67 |

Das Hydratwasser wurde nicht mit der allgemein benutzten Constanten-Zahl 3,25 in Abrechnung gebracht.

Wien, am 3. Mai 1888.

Laboratorium des Herrn Prof. Dr. J. Pohl.

Über Paraffin im Erdöl.

Von

R. Zaloziecki.

[Schluss v. S. 261]

Darauf habe ich mich zu den Erdölrückständen gewendet, von welchen Eingangs erwähnt wurde, dass sie im rohen sowohl, wie auch im gereinigten Zustande (Vaselin) amorph sind und erst bei der Destillation aus ihnen Paraffin krystallinisch gebildet wird²⁾. Diese Beobachtung wurde zuerst von Engler und Böhm gemacht (a. a. O.), welche auf Grund dessen die Meinung vertreten, dass obwohl *fertig gebildetes Paraffin im Erdöle ausnahmsweise vorkommen kann, dasselbe in der Regel darin nur präoformirt ist und bei*

¹⁾ Direktes Wägungsergebniss.

²⁾ Die Frage, ob amorphes oder krystallinisches Paraffin den Bestandtheil des Erdöles bilde, wurde von S. F. Peckham in seinem „Report on the Prod. Techn. etc. of Petrol.“ p. 171 aufgeworfen, nachdem er in einem Rohöle Paraffinkristalle beobachtet hat. Mir ist es auch vorgekommen, dass das aus dem Erdöl ausgeschiedene Paraffin nach dem Erstarren in dünnen Schichten strahlig-krystallinisches Gefüge zeigte. Die Erscheinung war jedoch nie besonders deutlich ausgeprägt, so dass im Allgemeinen der Ausspruch gerechtfertigt ist, dasselbe sei im Vergleich zu den wohlausgebildeten Krystallen des Paraffins in Destillaten unkrystallinisch.

der Destillation entsteht. Später hat Engler diese Bemerkung dahin geändert, dass das im Erdöle vorkommende Paraffin meist nicht identisch ist mit unserem gewöhnlichen festen krystallinischen Paraffin, sondern ersteres besteht aus einer nicht krystallinischen dem Erdwachs nahestehenden Abart, die erst bei der Destillation in den krystallinischen Zustand übergeht. Diese Beobachtung wurde von mir wiederholt bestätigt und habe ich jedesmal bei der Destillation, sei es in gewöhnlicher Weise, im Vacuum oder mit Wasserdämpfen schön ausgeprägte blättchenförmige Krystalle sich bilden gesehen, während das zur Destillation genommene Material im Ganzen gallertartig formlos war. Weil eine Erklärung dieser Erscheinung nicht gegeben war, so habe ich solche angestrebt in der Überzeugung, dass dieselbe werthvolle Beiträge zur Kenntniss der Erdölrückstände liefern kann.

Es ist im vorliegenden Falle eine doppelte Annahme möglich. Entweder ändern sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften des ganzen oder nur eines Theiles der festen Bestandtheile beim Destilliren, und das Paraffin wird aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand verwandelt, oder aber es ist gleichzeitig oder auch ausschliesslich eine Änderung des vermittelnden Mediums (Mutterlauge) bei der Destillation denkbar. Ohne die erste Möglichkeit auszuschliessen, möchte ich vorerst auf die zweite Ursache etwas näher eingehen. Es ist wohl leicht erklärlich, dass in der dunkelgefärbten, im hohen Grade zähen und harzigen Masse, wie sie gewöhnlich die Erdölrückstände vorstellen, Krystallbildungen auf Schwierigkeiten stossen können, und man braucht um Analogien nicht verlegen zu sein. Es genügt nur der Hinweis auf die Melasse, aus welcher trotz des bedeutenden Zuckergehaltes derselbe nicht zur Krystallisation gebracht werden kann. Ja es sind Fälle bekannt, wo ganz geringe Mengen fremder Stoffe in der Mutterlauge dem Anschliessen der Krystalle hinderlich sind, wie z. B. verdickende und gelatinirende Körper, welche die freie Beweglichkeit der Moleküle naturgemäss beeinträchtigen müssen. Man könnte annehmen, die Erdölrückstände stellen eine Art Paraffinmelasse dar und sich damit sogar begnügen lassen, sobald durch Reinigung derselben, wie es ja bekanntlich bei der Fabrikation der Vaseline üblich ist, auch die Krystallisationsfähigkeit des Paraffins wachgerufen wäre. Dem ist jedoch nicht so, denn in gebleichten Erdölrückständen oder im natürlichen Vaselin können in der Regel auch keine deutlichen Krystallbildungen wahr-

genommen werden, vielmehr stellt dieselbe eine homogene salbenartige Masse dar. Consequenterweise muss also behauptet werden, natürliches Vaseline enthalte trotz der Reinigung krystallisationshindernde Bestandtheile und durch die Art und Weise der üblichen Reinigungsmethoden werden dieselben nicht entfernt.

Das gewöhnliche Vaseline enthält bekanntlich zwei Bestandtheile, einen flüssigen und einen festen; es stand somit zu untersuchen, welchem von denselben die krystallisationshindernden Erscheinungen vorzüglich ihre Entstehung zu verdanken haben. Ich habe daher in diesem Sinne eine Probe Vaseline in seine Bestandtheile gespalten und darauf den flüssigen Theil in der Weise untersucht, dass ich verschiedene Mengen Ozokeritparaffin damit in der Wärme gemischt habe, oder mit anderen Worten mir künstliche Vaseline bereitet, welche sich jedoch wesentlich von den natürlichen durch den Mangel an Homogenität unterschieden, nicht als ob das Öl beim Stehen sich ausgeschieden hätte, sondern die Masse war von deutlichen Krystallausscheidungen durchsetzt (die jedoch keineswegs dieselbe Ausbildung hatten wie in den Destillaten) und somit dargethan, dass die Öle nicht absolut krystallisationsstörend waren, vielmehr diese Eigenschaft den festen Bestandtheilen selbst eigen sein konnte. Ähnliche Verhältnisse sind auch in den Beziehungen zwischen Ozokerit-Ceresin und Paraffin zu finden; es kann demnach eine Analogie damit und zwischen Erdölrückständen — Vaseline und Erdölparaffin statthaft und zulässig sein. Wie bereits bemerkt, sind Ozokerit und Ceresin nicht deutlich krystallinisch, das durch Destillation daraus entstehende Paraffin besitzt aber in hohem Grade krystallinische Structur und doch kann nicht gut von einer vor sich gegangenen gänzlichen Modificirung desselben durch den Destillationsprocess gesprochen werden; vielmehr muss derselbe als eine theilweise Reinigung aufgefasst werden und lässt sich ja auch, wie ich beobachtet habe, auf anderem Wege, wobei jedwede Veränderung ausgeschlossen ist, erreichen. Naheliegend stand demnach zu untersuchen, ob Erdölrückständen nicht ein gleiches Verhalten eigen sei? Den Versuchen wurden bei gewöhnlicher Temperatur erstarrende Rückstände aus dem Erdöl, Abkunft Klentschany, ausgezeichnet durch eine seltene Reinheit, unterworfen und mit Amylalkohol analog wie früher Ceresin behandelt. Da jedoch das Auspressen in diesem Falle, selbst durch einige Lagen dichter Leinwand, wegen des Durchsickerns der anfänglich gequollenen Masse nicht gut anzu-

stellen war, habe ich den Vorgang dahin geändert, dass statt zu pressen die flüssigen Antheile durch Aufsaugen auf porösen Steinen abgeschieden wurden. Nach fünfmaliger Wiederholung der Operation habe ich eine harte Masse erhalten mit 59° Schmelzpunkt, die ausgezeichnet krystallinisch und transparent war, vom Paraffin somit nicht zu unterscheiden.

Die Behandlung mit Amylalkohol hat demnach auch hier denselben Erfolg aufgewiesen und die Wirkung dürfte auch die nämliche gewesen sein, indem eine theilweise Entfernung kolloidaler Substanzen durchgeführt wurde. Es muss aus dieser Erscheinung demnach die Folgerung gezogen werden, dass krystallinisches Paraffin bereits im gereinigten Erdöle, ebenso wie im gereinigten Ozokerit fertig enthalten ist neben anderen festen Bestandtheilen, welche vermöge der ihnen eigenen kolloidalen Natur auch die Krystallisationsfähigkeit desselben beeinträchtigen, dass ferner bei der Destillation vorwiegend diese Bestandtheile zerstört oder umgewandelt werden und im Destillate Paraffin von ihnen bis zu einem gewissen Grade befreit erscheint. Die speciellen Vorgänge bei der Destillation werde ich im weiteren Theile ausführlich behandeln, an dieser Stelle mich bloß mit allgemeinen Vermuthungen über die Natur dieser Stoffe begnügen.

Es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dass unter den Destillationsproducten des Paraffins immer flüssige Producte auftreten, mag die Destillation auf welche Art immer geleitet werden — ein Beweis, dass dieselbe stets von Zersetzungen begleitet ist. Dasselbe Verfahren zeigt gebleichter Ozokerit und auch die festen paraffinartigen Bestandtheile des Erdöls, welche ich jedoch, weil von ihnen öfters die Rede sein wird, kürzer mit natürlichem Paraffin oder Protoparaffin bezeichnen möchte zum Unterschied von Pyroparaffin oder dem bei der Destillation des Erdöles erhaltenen. Diese Benennung ist insofern gerechtfertigt, weil zwischen beiden thatsächlich Unterschiede bestehen. Eine andere Beobachtung, welche von mir gemacht wurde, ist für den Gegenstand von Wichtigkeit und umfasst die Erscheinung, dass bei gleichartiger Destillation Ceresin und Protoparaffin unverhältnissmässig mehr Zersetzungsproducte geben als Paraffin oder Pyroparaffin. Vollständig gebleichter Ozokerit und gebleichte Erdölrückstände sind fast reine Kohlenwasserstoffe, aus ihrem Verhalten gegen Agentien zu schliessen der gesättigten Reihe angehörnd. Für das krystallinische destillirbare Paraffin kann man im Anschlusse an die Untersuchungen Krafft's

die Normalstructur voraussetzen, und da ausser den krystallinischen in den vorher genannten Körpern noch amorphe (gelatinirende) Kohlenwasserstoffe sich vorfinden, so muss erlaubt sein anzunehmen, dass denselben eine andere als die normale Structur zukommt. Es ist dieses zwar nicht direct bewiesen, aber höchst wahrscheinlich, da ja in den niedrigeren Antheilen neben Normalparaffinen Isomere mehrmals aufgefunden worden, aber auch wohl möglich, dass sie anderen ebenfalls gesättigten Gruppen angehören, wie z. B. den Naphtenen oder hydrogenisirten aromatischen³⁾ oder uns noch gänzlich unbekannten Gruppen. Wie dem auch sei, gerechtfertigt ist die Annahme, dass sie der Überhitzung nicht Stand halten können und bei der Destillation grösstentheils zerfallen, während die einfacher gebauten widerstandsfähigeren Normalparaffine unter geringerer Spaltung destillirt werden können — denn die sonst mögliche Auffassung, dass bei der Destillation eine molekulare Umlagerung stattfindet, ist derart, dass aus einer Iso- eine Normal-Bindung hervorgeht ist aus Mangel an Analogie gar nicht zulässig.

Engler und Böhm (a. a. O.) haben durch Ermittlung der procentischen Zusammensetzung des festen Bestandtheils des Vaseline und des bei der Destillation desselben im Vacuum gebildeten krystallinischen Productes geringe Unterschiede in der Zusammensetzung gefunden, und zwar bestimmten sie im ersten Falle im Mittel 86,25 Proc. C und 13,7 Proc. H, im zweiten 85,98 und 86,00 Proc. C sowie 14,1 und 14,17 Proc. H, was einer nicht unerheblichen Zunahme des Wasserstoffs und einer geringen Abnahme des Kohlenstoffgehaltes entspricht. Gleichzeitig wurde die bezügliche Untersuchung von einer Erniedrigung des Schmelzpunktes von 40 auf 37° begleitet. Nach der beiden Forscher Meinung war die Erklärung dieser Erscheinung zu suchen entweder in einer rein mechanischen Scheidung in wasserstoffreichere Theile, welche überdestillirten und wasserstoffärmere, welche

zurückblieben; oder aber darin, dass durch einen Dissociationsprocess wasserstoffreichere und kohlenstoffärmere Producte gebildet wurden. Die Verfasser neigen der ersteren Ansicht zu und fassen das Krystallinischwerden lediglich als einen Übergang vom amorphen in den krystallinischen Aggregatzustand auf. Nun kann dieser Übergang dadurch erklärt werden, dass bei der Einwirkung der Hitze (durch Verdampfung und darauf folgende Condensation) entweder physikalische Veränderungen vor sich gehen und die Bildung einer neuen Modification zu Stande bringen oder aber, dass sich die Veränderungen auch auf die Structur erstrecken und molekulare Umlagerungen bedingen. Da jedoch nach der von mir gemachten Beobachtung krystallinische Producte in der nicht destillirten Substanz entdeckt wurden, so können demnach die Veränderungen sich blos auf einen Theil (amorphen) erstrecken und sind wegen der dabei stattfindenden Erniedrigung des Schmelzpunktes vor sich gegangene Zersetzungen nicht ausgeschlossen, worauf ich jedoch später zurückkommen werde.

Es ward öfters die Rede von äusserer Structur des Paraffins und spielt dieselbe eine bedeutende Rolle in diesen Auseinandersetzungen, welcher ich naturgemäss die gehörige Aufmerksamkeit schenken musste, und trotzdem das Gefüge immer deutlich mit dem blossen Auge sichtbar war, habe ich auch die Lupe zu Hilfe genommen und mich von allem Anfange des Mikroskopes bedient. Dieses Mittel hatte bereits Reichenbach⁴⁾ zu Rathe gezogen, und in seiner ersten Veröffentlichung über Paraffin theilt er seine Beobachtungen beim Mikroskopiren des Paraffins mit. Nach ihm krystallisirt Paraffin in dreierlei Formen, nadelförmig, eckig- körnig und in perlmutterglänzenden Blättchen. Hofstädter (Wiener Akad. Ber. 13 1854 S. 436), der über die Identität von Paraffinen verschiedener Abstammung ins Reine kommen will, bestätigt diese Angaben und führt aus, dass zuerst die nadelförmigen Formen, darauf die eckigen sichtbar werden und zum Schlusse die blättchenartigen erscheinen. Fritsche (Journ. pr. Ch. 1858 S. 322) findet in der ätherischen Lösung des Ozokerits unter Mikroskop unregelmässige, sehr feine und dünne concentrisch gruppirte Krystallblättchen und in der 95° Alkohollösung sehr feine unregelmässige Blättchen. Ich habe sämtliche Producte Untersuchungen mit dem Mikroskope unterworfen und zwar: Ceresin, Braunkohlen-, Ozokerit-, Proto- und Pyro-

³⁾ Was speciell diese Körpergruppe anbelangt, so ist ihre Gegenwart in galizischen Ölen keineswegs mit Sicherheit bewiesen; die darauf Bezug habenden Angaben sind zurückzuführen auf die Untersuchungen Lachowicz's, Sitzungsberichte der Krakauer Akademie Bd. VII und X, der ihre Anwesenheit blos auf Grund der Bestimmung des spec. Gewichtes gewisser Fractionen vermuthet. Vorläufig kann von einer grösseren Menge derselben nur im Bakuer und dem mit diesem in vieler Hinsicht analogen Ölheimer Öl die Rede sein. Siehe: G. Krämer und W. Böttcher, Ber. deutsch. G. 20 S. 595. Merkwürdig bleibt dabei, dass dieselben zu den schwersten der bekannten Gattungen Erdöl gehören, was jedenfalls auf den Gehalt der Naphtene theilweise zurückgeführt werden kann.

⁴⁾ Schweiggers, J. f. Phys. u. Chem. Bd. 59 S. 436. Bd. 61 S. 273. Bd. 62 S. 129.

paraffin und dabei etwas abweichende Resultate erhalten. Die Hauptmasse des Paraffins unter Mikroskop besteht aus glänzenden, schichtenförmig übereinandergelagerten Blättchen mit unregelmässiger dunkler Begrenzung, — nadelförmige Bildungen habe ich in alkoholischer Lösung nicht wahrgenommen, dagegen Formen, die ich nachstehend beschreiben werde und welche von den angeführten Forschern wahrscheinlich der Gruppe der eckigen Körner zugezählt wurden. Die charakteristischen und am deutlichsten ausgeprägten Erscheinungen beim Mikroskopiren des Paraffins in alkoholischer Lösung (Äthyl- und Amylalkohol) sind rhombische und hexagonale Täfelchen oder Blätter, welche, vorzüglich die letzteren, isolirt von der Hauptmasse gewöhnlich etwas nachträglich sich ganz regelmässig ausbilden und in jeder Gattung, freilich nicht ganz gleich ausgeprägt zu finden sind. Am deutlichsten, grössten und am besten ausgebildet erscheinen sie beim Paraffin und Ceresin und habe ich diese Formen bei 150 facher Vergrösserung nebenstehend abgebildet (Fig. 127). Kleiner



Fig. 127.

und weniger deutlicher sind sie zu beobachten bei stärkerer Vergrösserung am Proto- und Pyroparaffin, sind jedoch immer zu finden und müssen für das Paraffin unter die Reihe charakteristischer Merkmale gezählt werden. Ihre relative Grösse und Ausbildung dürfte wahrscheinlich auf die grössere oder geringere Reinheit des Paraffins und in der Gegenwart anderer darauf bezughabender Bestandtheile zurückzuführen sein, worauf bereits Reichenbach (J. prakt. Chem. 1858 Bd. 73 S. 111.) aufmerksam macht, indem er sagt, dass schon Spuren empyreumatischen Öles die krystallinische Ausbildung hindern.

Wie bereits in der Einleitung bemerkt, bildet Paraffin den werthvollsten Bestandtheil des Erdöles, und aus diesem Grunde sollte der Gehalt desselben in einem bestimmten Rohöle von grosser Bedeutung sein und den Werth desselben unter sonst gleichen Bedingungen beeinflussen. Doch ist bis nun das Paraffin im Erdöle, wenn auch dessen Gewinnung öfters angestrebt wird, auf den Preis desselben von keinem Einfluss gewesen, wohl aus dem Grunde, dass es an einer halbwegs verlässlichen Bestimmungsmethode gefehlt hat, um die Resultate miteinander vergleichen zu können und vielleicht auch deshalb, dass über die Art und Weise des Vorkommens des Paraffins im Rohöl, über seine Eigenschaften und sein Verhalten bei

der Destillation Unklarheit geherrscht hat. Das Verfahren, wie bis nun der Paraffingehalt in Rohölen ermittelt wurde, bestand in einer dem Grossbetriebe angepassten Arbeitsweise im Kleinen, indem die Rückstände von der Kerosindarstellung bis zur Verkokung weiter destillirt, die Destillate zur Krystallisation angestellt, die Krystalle von den Ölen abfiltrirt, zwischen Filtrirpapier abgepresst und gewogen wurden. Die Fehlerquellen bei diesem Verfahren sind mannigfaltiger Art und die hauptsächlichsten: die Löslichkeit des Paraffins in Ölen, welche vom qualitativen Charakter der beiden Bestandtheile und von der Temperatur abhängig ist und zweitens die Verschiedenheit in der Destillationsweise sowohl unter sich, wie auch zwischen Grossbetrieb und Probe im Kleinen. Dass die Art und Weise der Destillation von erheblichem Einflusse auf das quantitative (wie auch qualitative) Ergebniss der Destillate ist, wird von Allen, die damit in Beziehung treten, anerkannt und Thatsache bleibt ferner, dass selbst geringe Unterschiede in den Ausmessungen der Destillationsgefässe auf die Ausbeute zurückwirken. Alle im Kleinen, im Laboratorium ausgeführten Probedestillationen der Rohöle auf Leuchtölausbeute geben zu niedrige Resultate im Vergleich zu der Fabrikspraxis und diese Unterschiede pflegen manchmal bedeutend zu sein (5 bis 15 Proc.), so dass dieselben zur absoluten Beurtheilung der Güte des Rohmaterials kaum hinreichen können. Es dürfte wohl nicht leicht sein dafür eine kurze Erklärung abzugeben, aber wahrscheinlich auf das Verhältniss der Heizfläche zum Dampfraum, Steighöhe, Kühlquerschnitt und Destillationsdauer zurückzuführen sein. Alle diese Verhältnisse werden in höheren Temperaturen, welche die Darstellung des Paraffins verlangt, noch verwickelter, denn zur eigentlichen Destillation gesellt sich auch ein Zersetzungsprocess im grösseren Massstabe und dabei ist es gleichgiltig, ob wir die Anwesenheit des Paraffins im Destillat auf blosses Überdestilliren, oder eine Umwandlung während desselben oder endlich auf einen factischen Bildungsprocess zurückführen.

Es haben daher die bis jetzt bekannt gewordenen Angaben über das Paraffin im Erdöl nur einen beschränkten Werth, und zudem geben sie nicht den Gehalt an ursprünglichem Material im Rohöl, sondern nur den Procentsatz in den Destillaten. Diese Missstände wurden auch von Engler⁵⁾ hervorgehoben und führt derselbe einige Beispiele an, die ich noch ergänzen möchte.

⁵⁾ Engler: Das deutsche Erdöl S. 18.

Nach Bleckrode⁶⁾ enthält das Erdöl von Java bis zu 40 Proc., Perutz⁷⁾ führt für das Erdöl von Talakeiana (District Porboringo — Ostindien) 40 Proc. beim sp. G. des Öles 0,804 auf, Waaren de la Rue und Hugo Müller⁸⁾ geben für die Rangoon-Naphta 10 bis 11 Proc. an (60° Schmelzpunkt), Vohl (Dingl. 147 S. 375) für dasselbe 6,1 Proc. Den Paraffingehalt des pensylvanischen Erdöles hat Bolley (das. 169 S. 123) mit 0,7 Proc. bestimmt. Tate (Hirzel a. a. O. S. 56) gibt für das pensylvanische 2 bis 3 Proc., für das canadische 3 Proc., womit auch die Angaben Bourgougnon⁹⁾ übereinstimmen. Das russische Erdöl von Baku enthält nach Engler und Reedwood (Dingl. 260 S. 525), sowie nach russischen Quellen 0,25 Proc., das von Tscheleken dagegen bis 6 Proc. Fr. Reinitzer und Gintl¹⁰⁾ führen folgende Paraffingehalte auf; im Erdöl von

| | | | |
|--------|----------|------------|--------------|
| Canada | Rangoon | Rothe Meer | Ost-Galizien |
| 3,0 | 6,07 | 5,2 | 11,4 Proc. |
| | Bukowina | Rumänien | Baku |
| | 12,4 | 2,23 | 5 Proc. |

Die galizischen Rohöle werden öfters auf Paraffin verarbeitet und geben 1 bis 3 Proc. sogenannte Paraffinschuppen an Gewicht des verwendeten Rohöles.

Man sieht mithin, wie schwankend diese Zahlen für ein und dieselbe Gattung Erdöl sind: so z. B. für pensylvanisches 2 bis 3 und 0,7, für Baku'sches 0,25 und 5 Proc., für galizisches 1 bis 3 und 11,4 Proc., und diese Unterschiede können nur theilweise von der Qualität der Rohöle herrühren, sondern sind Folge der Bestimmungsart. Es folgert sich daraus die Nothwendigkeit der Feststellung und Vereinheitlichung einer Bestimmungsmethode, welche, sobald sie von Allen befolgt wird, diesen Unsicherheiten ein Ende bereiten muss. Ich habe vor Kurzem ein Verfahren angegeben (S. 192 d. Z.), welches ich seither öfters in verschiedenen Fällen mit Vorthail angewendet habe und welches sich gut bewährt hat; seine Verwendung zum angeregten Zwecke erfordert jedoch noch einiger Erläuterungen und bestimmten Übereinkommens, welche ich in Nachfolgendem besprechen möchte.

In den meisten Fällen, wo eine Paraffinbestimmung ausgeführt werden soll, hat man mit einem Gemisch desselben mit flüssigen Ölen zu schaffen. Nun ist Paraffin kein ein-

heitlicher und durch bestimmte physikalische Eigenschaften begrenzter Körper, der sich scharf den anderen flüssigen Bestandtheilen entgegenstellen lässt; vielmehr stellt es ein Gemisch verschiedenartiger homologer Kohlenwasserstoffe dar, dem in seiner Gesamtheit unter gewöhnlichen Bedingungen eine feste Aggregatform zukommt, das aber in seinen Gliedern eine Abstufung dieser Eigenschaften zeigt und allmählich sich den bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibenden Gliedern nähert. Bekanntlich lässt sich durch Destillation eine Scheidung in diesem Sinne nicht zu Wege bringen und darf auch nicht zur Regel gemacht werden, dass flüssigen Bestandtheilen der Rohöle durchwegs niedrigere Siedepunkte zukommen als den festen, vielmehr öfters das Gegentheil eintritt, welches auf den Schluss führt, dass wir es nicht mit den Gliedern einer homologen Reihe zu thun haben, sondern dass deren mehrere vorhanden sein müssen. Bekanntlich besitzen von allen Isomeren die mit Normalstructur die höchsten Siedepunkte, während mit der Anhäufung von Alkyl(Methyl)gruppen im Molekül die Flüchtigkeit gesteigert wird. Consequenterweise werden auch den normalgebauten festen Paraffinen höhere Schmelzpunkte entsprechen als den gleichnamigen Isomeren, und es sind in Folge dessen flüssige Isomeren von einem Kohlenstoff denkbar, welcher bei Normalstructur bereits festen Aggregatzustand annimmt. Werden bei weiterer Steigerung des Kohlenstoffgehaltes die ersteren fest, so steigert sich bei letzteren der Schmelzpunkt. Da nun das Erdöl, aus den bereits gepflogenen Untersuchungen und seinen sonstigen Eigenschaften nach zu schliessen, die meisten bekannten Glieder homologer Reihen von den leichtflüchtigsten bis zu den schwersten in seiner Zusammensetzung enthält und da dieselben mit der Steigerung des Kohlenstoffgehaltes auch in ihrer Consistenz allmählich steigen, so bedingt diese Allmählichkeit, dass der Übergang von einer Aggregatform in die andere nur allmählich geschieht und dass diesen Übergangsgliedern unausgesprochene Eigenschaften, je nach den dieselbe beeinflussenden Temperatur- und Druckverhältnissen, zukommen. Diese Übergangsgrenze findet zweimal statt; einmal beim Übergange aus dem gasförmigen in den flüssigen, ein anderes Mal aus dem flüssigen in den festen Zustand. In das Bereich des letzten Stadiums gehören die Bestandtheile der Erdölrückstände, welche somit nicht scharf in feste und flüssige getrennt werden können, sondern bei welchen dieser Übergang durch eine Anzahl Glieder mit dazwischenliegenden Eigenschaften d. h.

⁶⁾ Wagner-Fischer's Chem. Techn. 12. Aufl. S. 970.

⁷⁾ Perutz, Industrie der Mineralöle S. 88.

⁸⁾ Hirzel, Das Steinöl u. s. Prod. S. 55.

⁹⁾ Muspratt's Techn. Chem. 3. Aufl. Bd. 5 S. 988.

¹⁰⁾ Karmarsch u. Heeren's techn. Wörterbuch 3. Aufl. von Kick u. Gintl Bd. 6 S. 618.

dickflüssiger Consistenz und geringen Schmelzpunkten übermittelt wird. Wiegen feste Bestandtheile mit höheren Schmelzpunkten vor, so verleihen sie den Rückständen ein consistenteres Aussehen, anderenfalls dieselben flüssig bleiben, und da unter gleichen Bedingungen normale Kohlenwasserstoffe am höchsten schmelzen, so beeinflusst die Gegenwart höherer Glieder normaler Structur am meisten die Consistenz. Da jedoch ausser der normalen Reihe noch andere im Erdöle vorkommen, so wiederholt sich diese Übergangsgrenze öfters und die Consistenzverhältnisse werden dadurch complicirter¹¹⁾.

Diese Auseinandersetzungen und die Rücksicht auf das gegenseitige ausserordentliche Mischungs- und Lösungsvermögen der Bestandtheile genügen, um die Unmöglichkeit in dem Auffinden einer Methode einzusehen, welche eine völlige Trennung und Abscheidung der festen Bestandtheile (Paraffin) von den flüssigen bewerkstelligen sollte. Vielmehr muss eine Einigung erzielt werden über jene Eigenschaften, welche Kohlenwasserstoffe für den technischen Gebrauch zum Paraffin geeignet machen, und da diese in erster Linie durch den Schmelzpunkt bedingt werden, so ist man vor die Aufgabe gestellt, sich über jene niedrigste Schmelzpunktsgrenze zu einigen, bis zu welcher die Bestandtheile noch zu dem Paraffin zu schlagen sind. Ich würde für diese kritische Grenze 35 bis 40° vorschlagen und zwar aus dem Grunde, dass Paraffine von solchen Schmelztemperaturen im Gemenge mit anderen, gewöhnlich in Erdölrückständen sich vorfindenden, von denen die höchsten Glieder bei 60 bis 65° schmelzen, durchschnittlich ein Paraffin von 45 bis 50° Schmelzpunkt geben würden, welchem somit

¹¹⁾ Engler und Böhm haben in der öfters citirten Arbeit „Über die chemische Natur des Vaseline“ beim fractionirten Fällen der gebleichten Erdölrückstände mit Äther und Alkohol die Wahrnehmung gemacht, dass wenngleich die Fällungsproducte stufenweise in ihrer Schmelzbarkeit abnehmen, sobald die Fällung bei erniedrigter Temperatur ausgeführt wird, das dabei gefällte Product höher schmelzbar ist, als von der letzten Fällung unter gewöhnlichen Bedingungen. Es scheint demnach diese Beobachtung, welche ich auch Gelegenheit hatte zu constatiren, darauf hinzuweisen, dass man eben mit verschiedenartigen Gruppen fester Bestandtheile zu thun hat, welche sich durch eine wenngleich wenig differirende Löslichkeit gegenüber den angewendeten Lösungsmitteln auszeichnen. Auf dieses Verhalten ist auch die bereits mitgetheilte Thatsache zurückzuführen, dass man durch Behandlung mit Amylalkohol aus dem amorphen Rückstände krystallinisches Paraffin ausscheiden kann, welches somit ungünstigere Lösungsverhältnisse gegenüber den amorphen Bestandtheilen (Isomeren) zeigt.

technisch verwertbare Eigenschaften zukommen und zweitens, weil bei Anwendung meines Verfahrens und Ausfällung bei 0° die zuletzt gefällten Antheile dieser Schmelzpunktsgrenze bei verschiedenen Erdölen nahekommen.

Auf meine Paraffinbestimmungsmethode zurückkommend muss ich hervorheben, dass beim Versetzen des Rohöles mit Amyl- und Äthylalkohol mit dem Paraffin zugleich dunkelfarbige, asphaltartige und harzige Bestandtheile niedergeschlagen werden, von denen es sich nicht leicht befreien lässt. Ich habe zwar die Bemerkung gemacht, dass dieselben in dem Alkoholgemisch selbst in der Wärme unlöslich sind und aus dem Niederschlage durch Auskochen mit einem gleichvolumigen Amyl- und 75° Äthylalkoholgemisch, dem noch etwa 5 Proc. Benzin zugegeben war, Paraffin sich vollständig ausziehen lässt, ohne dass nennenswerthe Antheile der Verunreinigungen mit übergehen; doch müsste man noch weitere Versuche zur Isolirung auf diesem Wege anstellen, bevor darüber ein Urtheil abgegeben werden kann.

Vorläufig möchte ich, wenn es sich darum handeln sollte, Paraffin im Erdöle zu bestimmen, folgenden Weg für den besten erachten. Man scheidet aus dem Erdöle durch Destillation die flüchtigsten Bestandtheile bis 200° ab¹²⁾, nimmt einen gewogenen Theil des Rückstandes zur Untersuchung, indem man ihn zuerst mit der 10fachen Menge Amyl- und darauf mit demselben Quantum 75° Äthylalkohol versetzt und während 12 Stunden an einen Ort bei 0° (das Einhalten der Temperatur ist sehr wichtig, wenn es sich um Übereinstimmung der Resultate verschiedener Versuche handelt, und kann speciell diese Temperatur leicht dadurch geregelt werden, dass man das Gefäss in schmelzendes Eis oder Schnee im Keller oder Eisschrank) stellt, darauf kalt filtrirt und den Niederschlag zuerst mit einem gekühlten Gemisch von 2 Th. Amyl- und 1 Th. 70° Äthylalkohol vollständig auswäscht, darauf den Amylalkohol durch Äthylalkohol am Filter verdrängt, in eine kleine Porzellanschale oder in einen Tiegel den Niederschlag abspült, bei 110° trocknet und darauf je nach der Reinheit desselben mit 5 bis 50 Proc. conc. Schwefelsäure, der $\frac{1}{3}$ rauchender

¹²⁾ Das Abtreiben der flüchtigsten Bestandtheile ist insofern angezeigt, als dieselben das grösste Lösungsvermögen für Paraffin besitzen. Bis 200° ist man sicher, dass keine bedeutendere Zersetzung des Paraffins und kein Überdestilliren desselben stattfinden kann. — In dem Kerosin jedoch wurde nach meiner Methode Paraffin entdeckt. (Dingl. 267 S. 276.)

zugemischt ist, bei 150 bis 160° während $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde unter fleissigem Umrühren erhitzt, hierauf mit Blutlaugensalzrückständen neutralisirt und nach dem Überführen in den Extractionsapparat das nun reine Paraffin, dem jedoch eine gelbliche Farbe hartnäckig anhaftet, auslaugt. Die Verluste, die der rohe Paraffinniederschlag gegenüber dem gereinigten erfährt, sind mitunter sehr bedeutend, hängen von der Reinheit des Rohöles und dem Gehalte desselben an asphaltartigen Beimischungen ab und betragen 5 bis 60 Proc.

Die Bestimmung des Protoparaffins in Erdölen stellt jedoch meistens nur ein theoretisches Interesse dar, weil die unmittelbare Gewinnung desselben ohne Destillation vorerst zu noch ungelösten Aufgaben gehört, und die Ausführung derselben die Quantitätsverhältnisse ohne jedes Proportionalitätsgesetz ändert und somit keinen Schluss auf die factisch mögliche Ausbeute zulässt. Es bleibt daher kein anderer Weg, als eine Probedestillation im Kleinen und die Bestimmung des Paraffins auf analoge Weise im Destillate, wobei jedoch die Behandlung mit Schwefelsäure wegfallen kann, weil das dabei gewonnene Paraffin nur unbedeutend verunreinigt ist. Aus später mitzutheilenden Gründen wäre eine Destillation im Vacuum aus einem Paraffin- oder Schwefelsäurebade am meisten zu empfehlen, der Einfachheit wegen wird man aber davon Abstand nehmen und empfehle ich dafür folgendes Verfahren.

Ein 10 bis 12 cm langes, 2 bis 2,5 cm breites Rohr aus schwerschmelzbarem Glase wird an einem Ende rund abgeschmolzen, an dem anderen mit einem Kork und einem knieförmig gebogenen Ableitungsröhrchen versehen. In das Rohr bringt man 10 g Erdölrückstände, hängt dasselbe unter einem Winkel von 45° in ein Stativ und umgibt von Aussen mit einem dichten Drahtnetz. Das Ableitungsrohr steckt man in ein Probirgläschen, welches bestimmt ist das übergehende Product aufzunehmen, worauf mit einer Gaslampe der Inhalt bis auf einen kohligen Rückstand abdestillirt wird. Wird das Destillationsrohr und das Probirgläschen vor und nach der Operation gewogen, so bestimmt man zugleich den Rückstand und aus der Differenz den Verlust in Form von Gasen. Aus dem Proberöhrchen führt man den Inhalt in ein Wasserglas und bestimmt darin das Paraffin wie bereits mitgetheilt.

Viele Anzeichen sprechen dafür, dass während der Destillation der Rückstände Veränderungen mit dem Paraffin vorgehen, von denen die Bildung eines ausgesprochen krystallinischen Gefüges die zuerst sich auf-

drängende Erscheinung ist, und habe ich bereits bei der versuchten Erklärung dieses Vorganges den Gegenstand berührt. Ausserdem findet bei einer so hohen Temperatur eine grössere Zersetzung statt, welche sich in dem Auftreten von Gasen und der Bildung von Kohle kundgibt. Es war mithin die Annahme nicht ausgeschlossen, dass an diesem Zersetzungsprocess Paraffin selbst theilnehmen konnte und zwar in doppeltem Sinne; einmal war eine thatsächliche Zersetzung, Spaltung des Paraffins denkbar, zweitens auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass unter den Zersetzungsproducten anderer nicht paraffinartiger Stoffe Paraffin auftritt. Der erste Fall wäre mithin mit einem Verluste, der zweite mit einem Gewinne an Paraffin verbunden. Zur vorläufigen Entscheidung der Frage habe ich Versuche in der Weise angestellt, dass ich aus dem Rohmateriale auf die bekannte Weise Paraffin ausgeschieden und das nun paraffinfreie Öl der Destillation unterworfen habe.

Es wurde ein grösserer Posten eines dunkelbraun gefärbten Rohöles von Lipecki mit der 10fachen Menge Amyl- und demselben Quantum 75° Äthylalkohol versetzt und durch eine Woche bei 0° stehen gelassen, worauf der Niederschlag von der Lösung abfiltrirt und letztere von den Alkoholen durch Destillation befreit wurde. Darauf wurde noch weiter zur Trennung der leichteren Bestandtheile destillirt und das rückständige dicke Öl bis auf einen kohligen Rückstand in gewöhnlicher Weise abgetrieben. Die Destillate wurden in zwei Theile, einen leichteren und schwereren, getrennt und darauf an einem kühlen Orte ausgestellt. Bereits am zweiten Tage zeigten sich Paraffinschuppen, deren Menge noch in den folgenden Tagen zunahm, im Ganzen jedoch nicht allzu bedeutend war, so dass die ganze Masse bei dieser Temperatur (etwa 4 bis 6°) nicht gestand. Das ausgeschiedene und ausgepresste Paraffin zeigte 47° Schmelzpunkt. Das rückständige Öl wurde behufs weiterer Ausscheidung mit dem Alkoholgemisch versetzt und lieferte wieder, wenn auch geringe Mengen Paraffin von 41° Schmelzpunkt. Um jedoch sicher zu sein, dass durch die ursprüngliche Behandlung mit den Alkoholen auch thatsächlich alles Paraffin (es ist hier Paraffin in dem bereits erörterten Sinne zu verstehen) ausgeschieden war, habe ich eine Partie des schweren Öles, von denen ein Theil zu den geschilderten Versuchen benutzt wurde, abermals der Behandlung mit Alkoholen in niedriger Temperatur ausgesetzt, wobei zwar noch ein geringer Niederschlag entstand, derselbe aber bei Zimmertempe-

ratur nach dem Abscheiden sich bereits flüssig erwiesen hat. Nichtsdestoweniger wurde diese zweite Lösung nach vorbereitender Behandlung abermals auf Paraffin destillirt und dieselbe Erscheinung bestätigt.

Es zeigen demnach diese Versuche, dass bei der Destillation der Erdölrückstände eine thatsächliche Bildung des Paraffins stattfindet, wobei jedoch über das Material, welchem dasselbe seine Entstehung verdankt, sowie über die Art und Weise derselben kein Aufschluss sich ergibt — vielmehr verlangte derselbe weitere Untersuchungen.

Vorerst stand zu prüfen, ob dieses Verhalten sich überhaupt verallgemeinern lasse, ob es etwa mit dem Vorkommen gewöhnlicher Bestandtheile des Erdöls zusammenhänge oder von Zufälligkeiten in der Zusammensetzung desselben bedingt ist. Ich habe daher Rohöle anderen Ursprungs derselben Behandlung unterworfen und dabei bereits Anhaltspunkte gefunden, welche mich der Lösung dieser Frage näher brachten.

Ein dunkelbraunes, fast schwarzes Erdöl von Kryg hat sich ganz analog verhalten; dagegen das reine, weilgelbe Rohöl von Klentschany bei Wiederholung des Versuches negative Resultate ergeben, d. h. das von Paraffin befreite Öl erwies sich bei der Destillation zur Trockene nicht paraffinliefernd. Eine einfache Zusammenstellung der Eigenschaften der beiden paraffinbildenden Rohöle mit dem Klentschany' er musste auf die Vermuthung führen, dass die Ursache in dem Verhalten auf die Reinheit des letzteren zurückgeführt werden kann, dass somit gerade die Verunreinigungen der beiden ersten das eigentliche genetische Moment des Paraffins bei der Destillation ausmachen. Eine Bestätigung musste diese Ansicht finden, sobald man durch entsprechende Behandlung die dunklen Rohöle von diesen muthmasslichen paraffinbildenden Verunreinigungen befreit und die gereinigten Rohöle, welche nachgewiesenermassen aus reinen Kohlenwasserstoffen bestehen, analogen Versuchen unterwirft, dieselben kein Paraffin zu bilden vermögen.

Zu diesem Zwecke wurde das Rohöl aus Lipinki zuerst wiederholt mit 66° Schwefelsäure mit bedeutenden Zusätzen rauchender gereinigt und darauf mit Blutlaugensalzlückständen entfärbt, analog wie früher das Protoparaffin ausgeschieden und das nach dem Abtreiben der Alkohole rückständige Öl destillirt. Im Destillate waren jedoch keine Spuren von Paraffin zu entdecken, und ebenso verhielt sich ein aus anderer Quelle stammendes vollkommen gereinigtes Erdöl. Erwähnenswerth ist es, dass Engler (a. a. O.)

bei der Destillation des flüssigen Vaselins ausdrücklich hervorhebt, dass die Destillate flüssig blieben. Es ist somit die Beziehung zwischen den fremden verunreinigenden Bestandtheilen des Rohöles, welche man gewöhnlich als asphaltartige harzige Körper bezeichnet und der Paraffinbildung indirect nahegeführt; nichtsdestoweniger war die Feststellung einer directen Beziehung damit wünschenswerth und von mir angestrebt worden. Die nächste Aufgabe umfasste demnach eine Isolirung dieser uns näher unbekannten Körper, um sie in diesem Zustande der Prüfung zu unterwerfen. Bereits an einer früheren Stelle habe ich einen ungefähren Weg zu ihrer Abscheidung angegeben, welchen ich nun befolgt habe, da mir sonst keine anderen Mittel zur Verfügung standen. Eine grössere Partie dunklen Rohöles wurde wie zur Paraffinbestimmung mit den Alkoholen versetzt, der Niederschlag, welcher ausser diesen kurz „Asphalten“ genannten Körpern Paraffin enthielt, zehnmal mit grösseren Mengen Alkoholmischung, dem etwas Benzin zugesetzt wurde, ausgekocht, so dass schliesslich aus demselben das ganze Paraffin ausgezogen wurde, ohne dass bedeutende Antheile gefärbter Substanzen in Lösung übergingen. (Von der Reinheit dieser Substanz habe ich mich überzeugt durch Erhitzen derselben mit 66° Schwefelsäure, wobei die ganze Masse verkohlt und verbrannt wurde, ohne dass durch Extraction Paraffin sich nachweisen liess.) Das so vorbereitete Asphalten hat bei der Destillation ansehnliche Mengen Paraffin geliefert.

Ein anderer Versuch wurde in der Weise vorbereitet, dass aus der zur Reinigung der Rückstände gebrauchten Schwefelsäure bez. aus dem gebildeten sauren Theer durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und Neutralisation mit kohlen saurem Natron die Schwefelsäure theils entfernt, theils abgestumpft wurde. Diese schmierige Masse, welche die aus dem Rohöl entfernten färbenden, harzigen und asphaltigen Stoffe enthält, der Destillation unterworfen, erwies sich gleichfalls paraffinbildend. Dieselbe Beobachtung machte früher Perutz (Industrie d. Mineralöle S. 295) und wollte daraus Folgerungen über die Entstehungsursachen des Erdwaxes aus dem Erdöl ableiten¹³⁾.

¹³⁾ In einer Anmerkung sagt er darüber Folgendes: „Nach meinen bei der Paraffinreinigung gemachten Erfahrungen lassen sich für das Erdwachs zwei Entstehungsursachen annehmen, nämlich Verdunstung und Oxydation. Reinigt man Paraffin mit conc. Schwefelsäure und untersucht den hierbei gewonnenen kohlig-harzigen Rückstand, indem derselbe mit einer verdünnten Sodalösung geschüttelt wird, bis kein Aufbrausen mehr entsteht, so wird

Ich habe fast die ganze Anmerkung wiederholt, weil sie gute Gedanken enthält und

nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser eine den dunklen Erdwachssorten ähnliche Masse erhalten. Destillirt man dieselbe, so bilden sich leichte Öle von 0,740–0,830 und Paraffin. Die Schwefelsäure, welche bei allen Öl- und Paraffinreinigungen oxydierend mitwirkt, bewirkt hier das Entstehen von Sauerstoffharzen aus dem Paraffinöl und oxydirt auch die schon im Paraffin vorhandenen Harze noch höher. Der auf diese Weise entstandene Rückstand, welcher durchaus keine reine Kohle enthält, sondern nur Sauerstoffharze und mechanisch niedergerissenes Paraffin (letzteres kann durch Decantiren in der Wärme davon getrennt werden), welche Körper in der bei jeder Paraffinreinigung am Ende zugesetzten Schwefelsäure theilweise gelöst zu Boden sinken, gibt demnach auch einen Anhaltspunkt bei der Beurtheilung der Entstehung des Erdwachses sowohl wie der Entstehung des Paraffins selbst. Denn da wir bei der Destillation dieses mit Soda gereinigten Rückstandes wieder leichte Öle und Paraffin erhalten, so lässt sich analog annehmen, dass das im Petroleum vorkommende Paraffin auf ähnliche Weise entsteht. Auch das Petroleum und Erdwachs kommen mit oxydirenden Substanzen in Berührung; abgesehen von dem mit Luft getränkten Regenwasser kommen ja Metalloxyde überall vor, obwohl auch der Sauerstoff der Luft und das damit und mit Salpetersäure getränkte Regenwasser genügen würden. Das Vorkommen von Schwefel in den Erdölen lässt sich ebenfalls auf Reducirung von schwefelsauren Salzen zurückführen. Dass paraffinhaltige Erdöle mehr in höheren Gebirgsschichten vorkommen (das russische Öl?), wo die Luft leichter zutreten kann als in tiefer gelegenen Erdölen ist eine Thatsache (?). So sehen wir z. B. in den tieferen Erdschichten Amerikas nur wenig Paraffin vorkommen, während umgekehrt in Galizien, Ungarn, Moldau und Krim Erdwachs in grosser Menge vorkommt. Übrigens ist ja die Verharzung resp. Oxydation von ätherischen Ölen eine Thatsache, welche wir an der Oberfläche der Erde beobachten, und selbst die fetten Öle werden durch Oxydation dicker gemacht, wenn wir unsere Firnisse darstellen. Lassen wir wasserhelles Petroleum an der Luft stehen, so färbt es sich mit der Zeit gelb, was durch Umschütteln noch befördert werden kann; es bilden sich mit der Zeit Oxydationsproducte. Wollen wir ein solches gelb gewordenes Petroleum reinigen, so setzen wir Schwefelsäure und in vielen Fällen ein leicht Sauerstoff abgebendes Oxyd zu, um die Oxydation und Verharzung schneller und vollständiger zu machen. Es findet demnach hier ein Process statt, den die Natur selbständig, aber langsamer ausgeführt. Bei der Destillation dieser Sauerstoffharze bildet sich das Paraffin unter Entstehung von Wasser, leichten Ölen und Abscheidung von Kohle. Dass nicht allein Paraffin entsteht, rührt daher, weil das der Destillation unterzogene Erdwachs (oder Rückstand von der Paraffinreinigung) erstens aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen und Harzen zusammengesetzt ist, zweitens davon, dass durch die hohe Temperatur, welche zur Destillation notwendig ist, Zersetzungen entstehen. . . . Die Verdunstung wirkt bei der Entstehung des Paraffins und des Erdwachses insofern mit, dass die in den tieferen Erdschichten vorkommenden Öle bei ihrer Verdunstung an der Erdoberfläche durch ihre dampfförmige Beschaffenheit für die Oxydation einen leichten Angriffspunkt bieten. Bei demjenigen Paraffin, welches fertig gebildet vorkommt, müsste man annehmen, dass eine Reduction des Sauerstoffes schon wieder stattgefunden hat.“

ausserdem mit dem behandelten Gegenstande eng verknüpft ist, will jedoch auch meine Bedenken nicht verschweigen. Unter anderem kann die Destillation des neutralisirten Paraffintheeres für eine etwaige Bildung des Paraffins nicht ausschlaggebend sein, weil man eine mechanische Beimischung desselben kaum wird verhüten können. Das im Destillate dieses Theeres aufgefundene Paraffin könnte demnach einfach überdestillirt sein. Zweitens wird davon gesprochen, dass die Schwefelsäure oxydierend wirkt und die Bildung von Sauerstoffharzen veranlasst; wohingegen behauptet werden muss, wie das auch später berücksichtigt wird, dass diese sauerstoffhaltigen Körper bereits fertig enthalten und unter dem Einflusse natürlicher Agentien entstanden sind. Wohl wird ein Theil Schwefelsäure dabei zerlegt, aber es findet in diesem Falle eine tiefergehende Oxydationswirkung auf die organische Substanz unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Kohle (bez. auch Kohlensäure) statt; vorzüglich jedoch bilden sich auch mit sauerstoffhaltigen Körpern Sulfoprodukte, welche sich ausscheiden und aus dem Erdöle entfernt werden. — Und schliesslich kann man denn doch nicht ohne Weiteres annehmen, dass Erdwachs aus dem Erdöle zuerst durch einen Oxydationsprocess und darauf durch Reduction sich bilde.

Dagegen muss aus meinen Versuchen mit Sicherheit geschlossen werden, dass bei der Destillation der Rohöle in höheren Temperaturen aus den gefärbten asphaltartigen und harzigen Beimengungen Paraffin gebildet wird¹⁴⁾. Diese Stoffe sind sauerstoffhaltig,

¹⁴⁾ Fr. Boleg theilt in einem Artikel „Über den Paraffingehalt der Mineralschmieröle“, Chemzg. 1883 S. 1509 u. 1589, Folgendes mit: „Werden Schmieröle, welche bei der Abkühlung kein Paraffin mehr abscheiden, in der Wärme der Wirkung eines fein vertheilten Luftstromes von bestimmtem Drucke ausgesetzt oder mit Sauerstoff abgebenden Oxyden behandelt, so scheiden dieselben beim raschen Abkühlen noch Paraffin ab. Auf diese Weise oder auch durch Destillation resp. Rectification unter Zusatz eines derartigen Oxydes wurde auch in notorisch paraffinfreien, ebenso in russischen Ölen immer etwas Paraffin vorgefunden. Dieses Paraffin musste deshalb in einem bestimmten Zustande und Verhältnisse bereits in den Ölen vorhanden sein, denn eine vollständige Neubildung desselben auf dem Oxydationswege in Folge des angewendeten Sauerstoffes ist unwahrscheinlich, dieser scheint vielmehr nur dessen Fertigbildung zu bewirken, da sich im Weiteren aus den so behandelten, nun wirklich paraffinfreien, aber hinsichtlich ihres C- und H-Gehaltes in variirenden Verhältnissen veränderten Ölen auf keine Weise mehr Paraffin gewinnen lässt.“

Boleg hat, wie man sieht, analoge Beobachtungen gemacht, aber nicht die richtigen Consequenzen daraus gezogen, denn ohne die Möglichkeit aus-

wahrscheinlich Oxydationsproducte der Kohlenwasserstoffe, und obwohl ihr chemischer Charakter unentschieden ist, ja man kann nicht einmal behaupten, ob er überhaupt einheitlich ist und ob nicht neben säureähnlichen auch phenol-, keton- und ätherartige sich vorfinden, so wurde es doch festgestellt, dass sie bei der Destillation theilweise zersetzt werden unter Bildung von Kohlenwasserstoffen, unter denen auch feste (Paraffin) sich vorfinden. Es ist auch weiter nicht von Belang, speciell für diese Reaction eine specifische Unterscheidung des chemischen Charakters dieser sauerstoffhaltigen Stoffe zu machen, da denselben allen in hohen Temperaturen die Eigenschaften zukommen, unter Spaltung in Kohlenwasserstoffe zu zerfallen. Auf einer Zersetzung hochatomiger, sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffverbindungen beruht die Darstellung des Photogens und Paraffins aus den meisten fossilen Kohlen, aus Torf und Holz. In allen diesen Substanzen dürfte der grösste Theil (öfters die ganze Menge) des daraus gewonnenen Paraffins, wie man sich ausdrückt, präoformirt enthalten sein, obwohl nicht ausgeschlossen ist, dass ein Theil derselben auch in bereits fertigem Zustande sich vorfindet, wo demnach örtlich die Reduction der Pflanzenfaser oder der thierischen Substanz bis zur Bildung der Kohlenwasserstoffe gediehen ist. Merz¹⁵⁾ fand z. B. im Bolley'schen Laboratorium in dem ätherischen Auszug der Bogheadkohle Paraffin. Die Hauptmasse jedoch und in meisten Fällen die ganze Menge des ausgebeuteten Paraffins entsteht erst durch Zersetzung in der Hitze und zwar theilweise bei der Darstellung des Theers, theilweise erst bei der Destillation desselben, denn die paraffinbildenden Sauerstoffverbindungen haben die Eigenschaft auch theilweise unzersetzt zu destilliren, wenn die Operation dementsprechend geführt wird, und es ist eine bekannte Thatsache, dass Dampftheere, gewonnen durch überhitzten Dampf, von den Retortentheeren sich stark unterscheiden, denn während erstere mit Alkalien sich bei-

zuschliessen, dass in den untersuchten Ölen fertiges Paraffin enthalten war, aber der Beobachtung sich entzogen hat und erst durch Hindurchströmen gepresster Luft in warmem Zustande (welches naturgemäss nicht ohne Einfluss auf die Gesamtheit der Öle geblieben sein konnte) zum Vorschein gebracht wurde, ist es sehr wahrscheinlich, dass die ausgeschiedenen festen Bestandtheile Oxydationsproducte (deren Bildungsmaterial überhaupt beschränkt ist) waren, welche erst bei der Destillation unter Spaltung in Paraffin übergeführt wurden.

¹⁵⁾ Erlenmeyer's Zeitschrift f. Chem. u. Phar. 1860 S. 782.

nahe vollständig verseifen lassen, ist bei letzteren dasselbe nur theilweise der Fall und Paraffin schon in ansehnlichen Mengen vertreten. Auch für die Entstehungsursachen natürlichen Paraffins ist eine ähnliche Voraussetzung gemacht worden. Hofstädter¹⁶⁾ kommt beim Studium der Zersetzungsproducte des Paraffins mit Salpetersäure zu dem Schlusse, dass dasselbe durch einen Reductionsprozess aus fetten Körpern entstanden ist.

Eine weitere Bestätigung der Zersetzung harziger und asphaltiger Sauerstoffverbindungen des Rohöles nach obigem Sinne bieten die Resultate der Untersuchung der dabei entstehenden Gase, welche ich vorgenommen habe.

Bei der Destillation der Erdölrückstände in den Temperaturen 300 bis 400° der übergehenden Dämpfe findet eine ansehnliche Gasbildung statt, welche nach meinen Versuchen ausser Kohlenwasserstoffen, deutlichen Spuren von Schwefelwasserstoff und Ammoniak 0,6 Proc. Kohlendioxyd und 11,3 Proc. Kohlenoxyd enthielten; zugleich wird dieselbe begleitet von einer nicht unerheblichen Wasserbildung, indem sich sowohl im Kühlrohre Wassertropfen ansetzen, als auch in der Vorlage ansammeln und zweifelsohne ebenso wie die Kohlenstoffoxyde Zersetzungsproducte sauerstoffhaltiger Körper sind. Es muss noch bemerkt werden, dass ähnlich wie bei der Theerverarbeitung durch eine einmalige Destillation diese Sauerstoffverbindungen nicht sämmtlich zersetzt werden, die Destillate mitunter stark sauerstoffhaltig¹⁷⁾ sind und die Möglichkeit vorliegt, dass bei wiederholter Destillation abermals ein Theil derselben unter Bildung von Paraffin zerfällt.

Es erübrigt noch das Verhalten des Paraffins selbst bei der Destillation zu besprechen und speciell des im Erdöle sich vorfindenden. Das Paraffin gehört in Folge seiner hohen Siedetemperatur und der geringen Dampfspannung zu den Körpern, welche in gewöhnlicher Weise ohne Zersetzung sich nicht destilliren lassen, welche aber grösstentheils vermieden werden kann, entweder durch Erniedrigung der Siedetemperatur bei Zuhilfenahme des Vacuums oder durch Erhöhung der Flüchtigkeit bei Anwendung stark gespannter oder überhitzter Wasserdämpfe. Nicht alle Arten Paraffin verhalten sich dabei gleich, wesentliche Unterschiede zeigen Proto- und Pyroparaffin

¹⁶⁾ Wiener Akademie-Berichte. 1854 Bd. 13 S. 436.

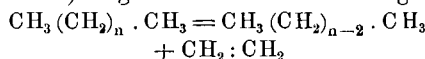
¹⁷⁾ Markownikof u. Ogloblin, Izsledowania kawkazkoj нефти, Ragozin Nieft i nietiannaja promischlennost p. 154. Ber. deutsch. G. 16 S. 1874.

und habe ich am Eingange bereits darauf hingewiesen und hervorgehoben, dass beim Protoparaffin die Zersetzung durch Einfluss der Hitze grösser ist, als beim Pyroparaffin, denn während sie beim ersteren 30 bis 50 Proc. beträgt, macht sie beim zweiten 20 bis 30 Proc. aus unter sonst gleichen Bedingungen. Es wurde auch eine Deutung dieser Erscheinung versucht und angenommen, dass unter Voraussetzung eines gleichen Charakters der Kohlenwasserstoffe in beiden Fällen die widerstandsfähigere Abart des Paraffins aus widerstandsfähigeren Isomeren zusammengesetzt ist, während in den labileren Abarten theilweise auch labilere Gruppierungen vertreten sein können. Es wurde noch eine zweite Annahme gemacht und zwar, dass die ersteren krystallinisch sind (aus den erkannten Repräsentanten zu schliessen), die letzteren aber amorphcolloidal, und weil im Erdölparaffin (Protoparaffin, sowie auch im Ozokerit) auch krystallinisches Gefüge festgestellt wurde, so dürfte demnach nach dieser Voraussetzung dasselbe aus Normal- und Iso- paraffinen bestehen, während gewöhnliches Paraffin (Pyroparaffin), erhalten durch Destillation von Ozokerit, Erdöl, Braunkohlen, Torf, Boghead, Cannelkohlen, Holz, Schiefer u. dgl. vorwiegend normal gebaut wäre.

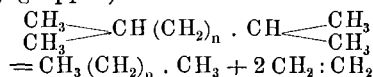
Doch ist die Widerstandsfähigkeit des Paraffins in dieser Hinsicht überhaupt nicht unbeschränkt. Bei jeder Destillation wird ein Theil in flüssige Producte verwandelt und der Schmelzpunkt erniedrigt und durch vereinte Wirkung von Hitze und Druck haben F. E. Thorpe und John Joung¹⁹⁾ dasselbe vollständig in flüssige Kohlenwasserstoffe ohne bedeutende Vergasung übergeführt. Von denselben Forschern wurde auch die Art und Weise der Zersetzung verfolgt und festgestellt, dass ein höheres Paraffin sich in ein niedrigeres unter Abspaltung von Olefin verwandelt. Gegenüber dieses Spaltungsbestrebens, welches auch bei der gewöhnlichen Destillation wirksam ist, werden sich naturgemäss verschiedene Isomere verschieden verhalten, indem bestimmte Bindungen leichter gelöst werden können als andere beständigere. Im Allgemeinen ist die leichtere Zersetzbarkeit den secundären und tertiären Bindungen eigen und wird dieselbe demnach auch vorzüglich auf solche Isomere sich erstrecken, deren Bau solche Bindungen in sich fasst. Gleichzeitig entspricht im Allgemeinen diesen Bindungen eine geringere Siedetemperatur, somit eine grössere Flücht-

tigkeit, bei höheren Gliedern ein niedriger Schmelzpunkt als den normalen und wie ich früher bereits bemerkt habe, können flüssige Isomere eines Kohlenwasserstoffes existiren, welcher bei Normalstructur feste Aggregatform hat, oder aber es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen und sogar sehr wahrscheinlich, dass ein festes Isoparaffin trotz Abspaltung einfacher Gruppen in ein zwar weniger atomiges aber dabei normalgebautes Paraffin übergeht, welches trotzdem nicht absolut flüssig zu sein braucht und sogar einen von dem anderen wenig unterschiedenen Schmelzpunkt besitzen kann.

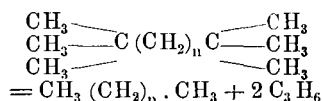
Wird für die Zersetzung eines Normalparaffins¹⁹⁾ angenommen die Gleichung



so kann man für eine secundäre Bindung (mit Methylgruppen)



und für eine tertiäre



gelten lassen.

Man sieht aus der vorletzten Gleichung, dass das gebildete Normalparaffin um 4 Atome in der letzten, um 6 Atome Kohlenstoff von der Ausgangs-Isomere Verbindung ärmer gemacht wird, aber in beiden Fällen können, sobald die Ausgangssubstanz überhaupt die zur festen Aggregatirung nöthige Anzahl Kohlenstoff besitzt, die gebildeten Normalkohlenwasserstoffe in Folge ihrer geänderten Structur gleichfalls feste Körper sein. Ja es gehört vielleicht auch nicht in das Bereich der Unmöglichkeiten, dass selbst flüssige Isoparaffine von hohem Kohlenstoffgehalt bei einer analogen Zersetzung in Normalparaffine mit geringerem Kohlenstoffgehalte, aber fester Aggregatform übergehen.

Auf diesem Übergange der Iso- in die Normalstructur beim Destilliren des Erdöles ist die krystallinische Structur der Destillate im Vergleich zur Stammsubstanz, welche ihr salbenartiges Aussehen in gereinigtem

¹⁹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 165 S. 1; Ber. deutsch. G. 5 S. 556.

¹⁹⁾ Ich habe in allen diesen Fällen die Entstehung einfacher ungesättigter Kohlenwasserstoffe angenommen, was jedoch durchaus nicht massgebend ist, denn es können wohl auch höhere gleich abgespalten werden. Für meine Erklärung ist die gemachte Angabe günstiger, ja selbst in den Versuchen von Thorpe und Joung, wo selbstverständlich andere Bedingungen wie bei einer einfachen Destillation waren, konnte ganz gut eine allmähliche Abspaltung von Olefinen aus einem Paraffinmoleküle stattfinden, welche sich dann im Entstellungsmomente condensiren konnten.

Zustande dem Vorhandensein grösserer Menge Isoparaffine verdankt, zu erklären.

Eine Destillation roher Erdölrückstände wird nach allem bisher Gesagten sich, was speciell das Paraffin anbelangt, ziemlich complicirt vorstellen und einige theils rein mechanische, theils chemische Vorgänge umfassen und zwar destilliren erstens feste und flüssige Normalparaffine theils unersetzt, theils unter Zersetzung, zweitens werden höhere flüssige und feste Isoparaffine in niedere Normalparaffine, die theils fest, theils flüssig sein können und in Olefine gespalten; dabei bleibt nicht ausgeschlossen, dass eine Destillation derselben ohne Zersetzung möglich ist, und drittens werden die Sauerstoffverbindungen (vielleicht auch Schwefelverbindungen) unter Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxydspaltung und Kohlenwasserstoffbildung (Paraffin) zersetzt. Ähnlichen Umwandlungen wird auch Erdwachs bei der Destillation unterliegen.

Diese mannigfaltigen Vorgänge verursachen, dass man über die Ausbeute des Paraffins bei der Destillation der Erdölrückstände, selbst wenn man dessen Gehalt vorher ermittelt, nicht ohne weiteres urtheilen kann.

Doch scheint im Allgemeinen das zersetzende Princip in seiner Gesamtwirkung das bildende zu überwiegen, das heisst eine Destillation wird in der Regel von einer Minderausbeute gegenüber dem ursprünglich enthaltenen Product begleitet. Vorzüglich gilt das jedoch rücksichtlich der reinen Rohöle, und nur bei paraffinarmen aber stark harzigen und asphaltreichen könnte das Umgekehrte stattfinden. Ich habe den Paraffingehalt dreierlei Gattungen Erdöl vor und nach der Destillation bestimmt; zwei von den untersuchten Ölen waren dunkel gefärbt, eines rein und hellgelb.

Die Bestimmungen wurden ausgeführt nach dem beschriebenen Verfahren und theile ich die Ergebnisse nachstehend mit:

1. Erdöl von Klentschany; hellgelb.

Protoparaffin = 4,6 Proc. mit 51° Schmelzp.
Pyroparaffin = 2,18 - - 51,5 -
Kohliger Rückstand = 0,7
Gase aus d. Differenz = 1,6

2. Erdöl von Lipinki; dunkelbraun.

Protoparaffin = 5,8 Proc., wovon jedoch 30 bis 40 Proc. Asphalt mitgefällt wurde, in reinem Zustande 48° Schmelzp.

Pyroparaffin = 2,65 Proc. mit 47° -
Rückstand = 5,6 -
Gase aus d. Differenz = 3,1 -

3. Erdöl aus Kryg; schwarzbraun.

Protoparaffin = 6,5 Proc., wovon etwa die Hälfte asphaltige Bestandtheile, im gereinigten Zust. 50° Schmelzp.

Pyroparaffin = 2,35 Proc. mit 48° Schmelzp.
Rückstand = 6,2 -
Gase aus d. Differenz = 3,4 -

Man bemerkt aus dieser Zusammenstellung, dass die Menge Paraffin, direct im Rohöle ermittelt, bedeutend grösser ist, als in den entsprechenden Destillaten. Massgebend muss vor Allem das erste Beispiel sein, denn das aus diesem Rohöl ausgeschiedene Product war reines gelbgefärbtes Paraffin, während in beiden letzten Fällen mit dem Paraffin ein grosser Theil dunkler asphaltartiger Producte mitgefällt wurde, so dass hier die Unterschiede in den Procenten vor und nach der Destillation bedeutend gemildert werden und, wenn man die Zersetzungsverluste des fertigen Paraffins bei der Destillation in Rechnung zieht, man zu dem Schlusse gelangen muss, dass auch eine Neubildung desselben vor sich gehen musste. Auffallend ist weiter die Procentzahl für den Rückstand und Gasverlust beim reinen Öle gegenüber den dunklen Sorten, welche dafür spricht, dass reine Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen keiner so gründlichen Zersetzung unterliegen als die oxydirten Bestandtheile.

Die mannigfaltigen bereits dargelegten Vorgänge bedingen, dass rücksichtlich der Veränderung des Schmelzpunktes fester Bestandtheile vor und nach der Destillation keine feste Regel aufgestellt werden kann, obwohl im Allgemeinen das Bestreben einer Erniedrigung desselben zu verzeichnen ist. Ebenso unentschieden bleibt diese Erscheinung beim Destilliren nicht der Rohöle, sondern des daraus dargestellten und gereinigten Protoparaffins, gleichzeitig jedoch wird dieselbe von einer Erhöhung des specifischen Gewichtes begleitet und zwar wurde bestimmt

I.

Protoparaffin = 0,891
Pyroparaffin = 0,913

II.

Protoparaffin = 0,887
Pyroparaffin = 0,892

Es drängt sich nun die Frage auf, welche praktische Bedeutung kann allen diesen Beobachtungen zugemessen werden und welche Vortheile für die technische Verwerthung des Erdölparaffins ergeben sich daraus? Ich glaube, es lassen sich daraus einige Folgerungen ziehen und es ist damit überhaupt wie mit der Erkenntniss aller technischen Vorgänge, welche erst nach ihrer Ergründung Angriffspunkte zu einer rationellen Ausbeutung bieten.

Die richtigste Gewinnungsmethode, welche die grösste Ausbeute versprechen würde, bestände demnach in einer unmittelbaren Auscheidung des Paraffins aus den vom Kerosin befreiten Erdölen. Der Weg dazu wäre vorgezeichnet durch die Methode der Pa-

raffinbestimmung im Kleinen. Aber damit beginnen auch die Schwierigkeiten. Diese Operation erfordert einen grossen Aufwand kostspieliger und vielleicht in solchen Mengen gar nicht zu beschaffender Substanzen (Äthyl- und Amylalkohol), dem freilich entgegengehalten werden muss, dass dieselben nicht nur zurückgewonnen werden können, sondern auch müssen. Weiter ist das auf die Art erzeugte Paraffin in den meisten Fällen stark verunreinigt (stärker wie Ozokerit) und seine Reinigung würde die Verwendung grosser Mengen Schwefelsäure und Entfärbungsmittel nach sich ziehen, obwohl auch dieser Zweck vielleicht auf anderem Wege sich erreichen liesse, in der Art, wie dessen wiederholt Erwähnung geschehen, nämlich durch Behandlung mit dem Alkoholgemisch in der Wärme, wobei das Paraffin löslich, der grösste Theil der Verunreinigungen aber unlöslich ist. Im Ganzen und Grossen stellt sich jedoch eine ähnliche Arbeitsweise ungünstig dar, doch bleibt es immerhin versuchswürdig, ob nicht etwa die Verarbeitung paraffinreicher und mittelreiner Erdöle eine gute Calculation ermöglicht.

Eine zweite und ausnahmslos im Gebrauch befindliche Methode beruht auf der Destillation der Erdölrückstände und Gewinnung des Paraffins aus den Destillaten. Die Destillation wird über dem freien Feuer ausgeführt; ob zu diesem Zwecke überhitzter Wasserdampf oder luftverdünnter Raum in Anwendung kommt, habe ich keine Kenntnisse. Nach Duvin (Chem. Centr. 1884 S. 384), welcher die Gewinnung von Paraffin und schweren Ölen aus Petroleumrückständen beschreibt, erhält man durch Destillation derselben im Vacuum mit Hilfe von überhitztem Wasserdampfe 96 bis 98 Proc. Paraffinöl, während man bei einfacher Destillation nur 50 Proc. erhält. Diese bei gewöhnlicher Temperatur erstarrenden Öle enthalten etwa 50 Proc. Paraffin(?), wovon 20 Proc. gewonnen werden können. Zur Paraffingewinnung kann man das Öl auch mit Amylalkohol mischen, auf -5° abkühlen und in Filterpressen behandeln.

Es ist nach dem früher Gesagten ganz klar, dass die Art und Weise der Destillation auf die Ausbeute von grossem Einflusse ist, denn durch dieselbe wird erstens der Grad der stattfindenden Zersetzung des Paraffins bedingt und zweitens auch — das darf man nicht unberücksichtigt lassen — werden Neubildungen in Scene gesetzt. Weil aber, wie das auch früher schon besprochen ward, die Zersetzung die Neubildung in der Mehrzahl der Fälle überwiegt, so hat man

bei der Wahl der Destillationsart darauf in erster Linie Rücksicht zu nehmen. Ganz entschieden wird die Sache bei paraffinreichen, nicht stark gefärbten Ölen, deren Gehalt an festen Bestandtheilen man trachten muss im möglichst unveränderten Zustande in das Destillat zu bekommen und anderenfalls auf eine Mehrausbeute durch Neubildung nicht viel zu rechnen hat. Ausnahmsweise, wenn asphaltreiche, paraffinarme Öle vorliegen oder sogenannte Bergtheere, könnte die Umkehrung dieser Bedingungen am Platze sein und dann eine zersetzende Destillation nützlich werden. Man ist auf dem Gebiete der Paraffingewinnung aus dem Erdwachs bereits auf diesen Standpunkt gelangt und die Praxis hat bewiesen, wie Recht man daran gethan hat, denn durch Einführung der Destillation mit überhitztem Wasserdampf hat man eine bis dahin nicht gekannte Ausbeute an Paraffin zu erzielen gelernt.

Eine, grössere Zersetzungen vorbeugende Destillation im Vacuum oder mit überhitztem Dampfe hätte auch den grossen Vortheil, dass die Destillate durch eine grössere Schmierfähigkeit gegenüber den zersetzten Ölen ausgezeichnet wären und mithin könnte die Fabrikation guter Schmieröle mit der Paraffindarstellung verbunden werden. Die in gewöhnlicher Weise destillirten Rückstände haben bekanntlich eine verhältnissmässig geringe Viscosität und sind nur ein minderwerthiges Schmiermaterial, während dieselben im nichtdestillirten aber gereinigten Zustande (Vaselin) diese Eigenschaften in hohem Grade besitzen. Sind feste Isoparaffine die Ursache der salbenförmigen (schmierbefähigten) Consistenz der Vaseline, so müssen sie analog im flüssigen Zustande auch einen gewissen Theil dieser Eigenschaften haben oder mit anderen Worten durch eine grössere Viscosität gegenüber den Normalparaffinen ausgezeichnet sein. Bei der Dampfdestillation oder im Vacuum können sie leichter theilweise ohne Zersetzung destilliren, wie am directen Feuer und werden daher im ersteren Falle in grösserer Menge im Destillate anwesend sein. — Der Grad der Viscosität wäre demnach von einem grösseren oder geringeren Gehalt der Öle an Isoparaffinen abhängig. Auch ist die Reinigung solcher Öle wegen eines geringeren Antheiles der Zersetzungsproducte einfacher gemacht; doch das gehört nicht mehr hieher.

Zum Schlusse will ich hervorheben, obwohl es eigentlich selbstverständlich scheint, dass alle diese Ausführungen und Darlegungen in erster Linie das galizische Erdöl betreffen, können jedoch aus der grossen Ana-

logie desselben mit dem amerikanischen auch für letzteres vollständig oder theilweise giltig sein. Wie sich das russische Öl, speciell das von Baku, welches durch Zusammensetzung und Eigenschaften von den beiden ersten unterschieden ist, allen hier erörterten Fragen gegenüber verhalten wird, kann ich ohne Untersuchung nicht entscheiden. Dass es feste Kohlenwasserstoffe, wenn auch in sehr geringer Menge enthält, ist erwiesen, aber ob dieselben der Sumpfgasreihe angehören, wie beim galizischen oder amerikanischen oder feste Repräsentanten der im Bakuer Öl ermittelten hydrogenisirten aromatischen Reihe (Naphtene), ist unbekannt. F. Beilstein und E. Wiegand (Ber. deutsch. G. 1883 S. 1547) haben im kaukasischen Ozokerit einen festen Kohlenwasserstoff Leken isolirt, dem etwas geänderte Eigenschaften zukommen.

Lemberg, chem.-techn. Laboratorium der K. K. techn. Hochschule, April 1888.

Unorganische Stoffe.

Sulfatmuffelofen. Nach M. Bair in Paris (D.R.P. No. 43 240) wird die Muffelwölbung von einer Anzahl Wölbungsrippen getragen, welche aus Ziegeln von einer für die Haltbarkeit der Wölbung genügenden Stärke hergestellt sind. Auf diesen Rippen sind, wie Fig. 131 bis 133 zeigen, dünne, aus Porzellan o. dgl. hergestellte Platten *B* derart angebracht, dass sie immer auf je zwei Rippen aufliegen, so dass die über die Wölbung hinstreichenden Feuergase durch dieselben ihre Wärme an das Innere der Muffel leicht abgeben.

Die aus dem Feuerungsraum *G* (Fig. 128 bis 130) abgehenden Feuergase streichen durch den Kanal *N* und heizen die von den aus Ziegeln hergestellten Wölbungsrippen *M* getragenen und die geschlossene Muffelwölbung bildenden dünnen Platten *B*. An einer Seite oder an beiden Seiten befinden sich Arbeitsöffnungen *K*. Die Verbrennungsgase können auch durch unter der Ofensohle angeordnete Kanäle weggeführt werden, welche aber nicht zur Heizung der Muffel dienen und so die Ofensohle schwächen. Bei *L* (Fig. 128 u. 129) befinden sich Oeffnungen, welche zu den Vorwärmfpfannen führen, falls solche mit dem Ofen verbunden sind. Sind dagegen die Vorwärmfpfannen nicht mit dem Ofen verbunden, so dienen diese Oeffnungen *L*, welche auch mit Verschlusschieber versehen sein können, zur Ableitung der Salzsäure. Die Vorwärmfpfannen können durch die Wärme der abziehenden Feuergase oder auch durch

eine oder mehrere besondere Feuerungen geheizt werden.

Bei den in Fig. 129 und 130 bei *y* durch

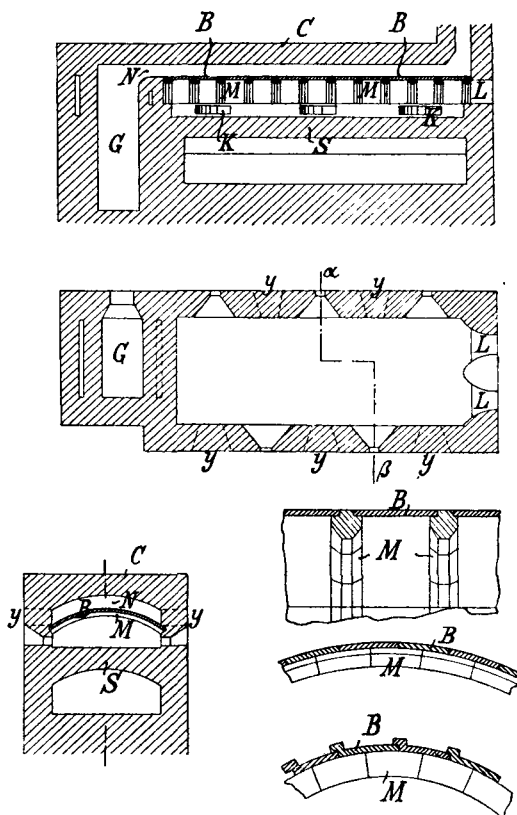


Fig. 128 bis 133.

punctirte Linien angedeuteten Stellen sind während des Betriebes durch Mauersteine völlig geschlossen gehaltene Öffnungen angeordnet, welche zum Zweck der Besichtigung und Ausbesserung des Gewölbes freigelegt werden können. Auf diese Weise ist man im Stande, das durch die dünnen Platten *B* gebildete Gewölbe ganz oder theilweise auszubessern, ohne das Gewölbe *C* (Fig. 128 und 129) einreissen zu müssen.

Platintiegel. Wird Zinkoxyd z. B. in einem Muffelofen bei Stahlschmelzhitze geglüht, so bleibt sein Gewicht unverändert, nimmt aber fortwährend ab, wenn Zinkoxyd in einem Platingefässe mit einem Gebläse oder auch nur mit einem gewöhnlichen Brenner erhitzt wird. H. N. Morse und W. M. Burton (Chem. N. 57 S. 175) führen diese Gewichtsabnahme auf eine Reduction des Zinkoxydes durch Wasserstoff zurück. Sie zeigen, dass aus der Flamme in Folge der grösseren Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs als des Sauerstoffs durch glühendes Platin eine Anhäufung des ersteren im Innern des glühenden Platintiegels stattfindet.