

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1900. Heft 21.

Verwerthung der Abfallproducte in der Mineralölindustrie.

Von Dr. R. A. Wischin.

Die statistischen Ausweise für das Jahr 1899 ergaben eine Weltproduktion von rund 4 Mill. tons raffinierten Petroleums und etwa 0,5 Mill. tons mineralischer Schmieröle. Die Fabrikation dieses Quantums erforderte für den Raffinationsprozess nach einer Durchschnittsrechnung an 66° Bé. starke Schwefelsäure etwa 80 000 tons, wovon gegen 50 000 tons für die Petroleumdarstellung und der Rest für die Schmierölfabrikation verbraucht wurde. Ferner dürfte die Erdölindustrie der ganzen Erde in der gleichen Zeit gegen 11 000 tons Ätznatron verbraucht haben. Der Werth dieser Reagentien repräsentiert sich bei einem Durchschnittspreise von 80 M. für Schwefelsäure und 200 M. für Ätznatron mit der respectablen Summe von 8 600 000 M., dürfte aber in Wirklichkeit bedeutend höher sein, nachdem z. B. in Baku, welches über ein Drittel des ganzen Quantums consumirt, die Durchschnittspreise mit 130 M. beziehungsweise 270 M. angesetzt werden müssen.

Der grösste Theil dieser Reagentien muss nach ihrem Gebrauche als völlig wertloses und höchst lästiges Abfallproduct betrachtet werden und nur in Baku, wo die Preise abnormal hohe sind, rentiert sich eine Regeneration, welche aber auch nur die Abfälle der Petroleumraffination, nicht jedoch jene der Schmierölfabrikation betrifft. Der weitaus grösste Theil der Mineralölfabriken ist gezwungen, ihre Abfallsäure und -Lauge in die Flussläufe zu lassen oder, wo dies nicht anhebt, durch vorherige Neutralisation unschädlich zu machen. Die Kosten dieser Procedur sind so bedeutende, dass man sich entschliessen musste, Mittel und Wege zu finden, die Abfallproducte in irgend welcher Art, wenn auch in der Regel mit pecuniärem Verlust, zu verwenden, nur um sie unschädlich zu machen.

Im Nachstehenden sollen einige Methoden, nach denen heute hauptsächlich die Verwerthung geschieht, sowie auch verschiedene Vorschläge, die in dieser Richtung gemacht wurden, besprochen werden, doch wird es sich empfehlen, vorher ein Bild von der chemischen Zusammensetzung der Abfälle,

beziehungsweise von den Vorgängen zu gewinnen, die bei der Anwendung der Säure und Lauge beim Raffinationsprozesse von Mineralölen stattfinden.

Der Säurungsprozess besteht in der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Destillate des Erdöls und hat den Zweck, alle ungesättigten aromatischen und terpenartigen Kohlenwasserstoffe sowie auch asphaltartige Stoffe zu entfernen; außerdem finden Polymerisationsvorgänge statt¹⁾ und endlich werden gewisse Stoffe oxydiert. Die Oxydation beim chemischen Reinigungsprozesse der Mineralöle ist ein Punkt, über den bereits sehr viel gestritten wurde und noch immer gestritten wird, indem Viele der Ansicht sind, dass die Luftpumpe schädlich auf den Prozess wirke und daher der Mischung mit mechanischen Vorrichtungen der Vorzug zu geben sei; diese letztere Ansicht kann Verfasser unbedingt nicht acceptiren, ist vielmehr überzeugt, dass Oxydationen zum Mindesten bei der Säuerung der Öle bis zu einem gewissen Grade geradezu erforderlich sind, um den Prozess richtig durchzuführen.

Die Abfallsäure der Mineralölindustrie stellt nach dem Gesagten ein Gemisch beziehungsweise eine Lösung von asphaltartigen Stoffen, Ätherschwefelsäuren, Sulfosäuren, Sulfonen und Kohlenwasserstoffen mit überschüssiger Schwefelsäure vor, doch ist die chemische Natur ihrer Componenten bis jetzt nur theilweise mit Sicherheit festgestellt worden.

Der Laugungsprozess besteht darin, dass das saure und von dem abgesetzten Säuretheer getrennte Öl mit mehr oder weniger verdünnter Natronlauge gemischt wird. Dabei wird diese natürlich in erster Linie auf die im Öl suspendirte Schwefelsäure und schweflige Säure unter Bildung von schwefelsaurem beziehungsweise schwefligsaurem Natron einwirken; es werden nebenbei Natronsalze gewisser durch die Schwefelsäure nicht völlig herausgelöster Sulfosäuren entstehen und endlich werden die im Mineralöl vorhandenen sauren Sauerstoffverbindungen (Naphthensäuren) verseift. Es resultiert eine Emulsion von überschüssiger Ätznatronlauge, schwefel-

¹⁾ Siehe: R. Zaloziecki. Zeitschr. angew. Chem. 1897, 587.

saurem und schwefligsaurem Natron, Natron-salzen von Sulfosäuren und hauptsächlich Seifen der Naphthensäuren, welche ein bedeutendes Quantum Öl mitreissen. Im Allgemeinen verhalten sich die Laugen der Petroleumreinigung etwas verschieden von jenen der Schmierölreinigung, enthalten weniger schwefelsaures Natron und suspendirtes Öl als letztere und scheiden beim Stehen nicht so leicht die Seifen aus. — Zersetzt man die Abfalllaugen beider Provenienzen durch Zusatz von Mineralsäuren, so trennen sie sich leicht in zwei Schichten: eine klare Salzlösung und eine ölige Schicht, welche ein Gemisch von Naphthensäuren mit Kohlenwasserstoffen vorstellt. Der Gehalt an letzteren ist bei den Abfalllaugen der Petroleumreinigung sehr gering, während er bei den Schmieröllaugen mehr als zwei Drittel des ganzen Ölvolums beträgt.

Da die Naphthensäuren ein Gemisch zahlreicher Homologe vorstellen, die von einander nur ausserordentlich schwer zu trennen sind, da sie ferner sowohl primäre als auch secundäre Salze zu bilden im Stande sind, kann man ihren Verseifungswert nicht ohne Weiteres bestimmen, doch hat die Erfahrung gelehrt, dass in den Abfalllaugen ungefähr das sechsfache Gewicht organischer Säuren, bezogen auf das Gewicht des angewandten Na OH , enthalten ist. Bei einem Consum von 11 000 tons Ätznatron pro Jahr würde dies 66 000 tons Naphthensäuren ergeben, welche bei Zugrundelegung des Preises für Olein rund 20 Mill. Mark wert wären. Es soll weiter unten gezeigt werden, dass diese Naphthensäuren in der That ein Surrogat für Olein bilden können und vorerst auf die Verwerthung der Abfallschwefelsäure eingegangen werden.

Die Abfallsäure der Benzin- und Petroleumreinigung lässt sich in der Regel selbst mit angemessenem Nutzen regeneriren, was auch in solchen Gegenden, wo die Säure theuer und Brennmaterial billig ist, meistens geschieht. Man verdünnt zu diesem Zwecke die mit theerigen Producten und Sulfosäuren beladene dunkelbraune Säure mit Wasser auf etwa 32 bis 37° Bé. und überlässt sie der Ruhe, wobei sich alle Fremdkörper in Form eines dünnen Theers abscheiden, von dem die verdünnte Schwefelsäure getrennt und sodann in geeigneter Weise concentrirt wird; hierbei geht natürlich ein gewisser Theil der Säure auf Kosten der Verbrennung der noch vorhandenen organischen Substanzen als SO_2 verloren. Man erhält eine Säure, welche sich je nach dem Grade ihrer Concentration für die Aufschliessung von Phosphaten, oder zur Reinigung von Mineralölen eignet. In

Baku wird alle Abfallsäure der Kerosinfabrikation in dieser Weise regenerirt und immer wieder auf 66° Bé. concentrirt, wogegen man in Europa nur an solchen Orten davon Gebrauch macht, wo Schwefelsäure verhältnissmässig theuer zu stehen kommt, und auch dann geht man in der Concentration selten über 60° Bé., welche Stärke zur Superphosphatfabrikation ausreicht.

Der Säuretheer der Schmierölreinigung kann in Folge seiner zähen, theerig bis asphaltartigen Beschaffenheit nicht auf diese Weise nutzbar gemacht werden, sondern es wird sich im besten Falle bei sehr hohen Schwefelsäurepreisen rentiren, ihn mit Wasserdampf auszuziehen und die resultirende, sehr verdünnte Schwefelsäure zum Verdünnen der Petroleum-Schwefelsäure zu verwenden. In Baku beschäftigen sich einige Fabriken damit, diesen Säuretheer auf künstlichen Asphalt zu verarbeiten, doch hat diese Art von Verwerthung jedenfalls nur einen sehr beschränkten und durch locale Verhältnisse bedingten Werth.

Wie sehr seit jeher das Bestreben vorhanden war, dieses lästige Abfallproduct der Mineralölindustrie zu verwerthen, geht daraus hervor, dass Grotowsky schon i. J. 1879 in Deutschland ein Patent auf die Nutzbarmachung desselben ertheilt wurde. Das Verfahren bezweckte die Erzeugung von Natriumsulfat durch Wechselwirkung der Abfallsäuren auf die Abfalllaugen und nebenbei die Verarbeitung des abgeschiedenen Theers auf Asphalt. Letzterer Process kann unter Umständen mit Nutzen durchführbar sein, doch ist es von vorne herein ausgeschlossen, dass eine so verdünnte und noch obendrein höchst unreine Sulfatlösung, wie man sie in diesem Falle erhält, in irgend welcher Weise ökonomisch verwerthet werden kann.

W. P. Jenny (D.R.P. 3577 vom Jahre 1879) verfuhr ganz genau in derselben Weise wie es heute meistens prakticirt wird, d. h. er schied die theerigen Substanzen durch Verdünnen der Säure ab, statt aber sodann die verdünnte Säure durch Concentriren wieder nutzbar zu machen, verwerthete er bloss den Theer, welcher durch Einpressen von Luft bei 150—200° in eine dicke, elastische Masse umgewandelt werden sollte, die sich zu Isolationszwecken eignet. Heute würde dieses Verfahren kaum mit Nutzen Anwendung finden können.

Nach Rave soll die Schwefelsäure durch Metallabfälle ausgezogen und die Sulfatlösung verwerthet werden, wogegen man den resultirenden Theer durch Abdestilliren der leichteren Antheile auf Asphalt verarbeiten kann. Auch diese Methode wird eine höchst unreine,

kaum in ökonomischer Weise verwerthbare Sulfatlauge liefern.

V. J. Ragosin und P. S. Dworkovitsch (D.R.P. 43 453 v. J. 1887) stellen nach dem vorstehenden Verfahren Eisenvitriol dar, den sie sodann weiter auf schweflige Säure und rauchende Schwefelsäure verarbeiten.

Nach einem Patent der Gewerkschaft Messel in Darmstadt (D.R.P. 56 401 vom 15. Juni 1890) sollen jene Sulfosäuren und Sulfone, die bei der Säuerung von Schwerölen mittels rauchender Schwefelsäure von 10 Proc. Anhydridgehalt bei einer Temperatur von 80° gebildet werden, für die Darstellung von pharmaceutischen Producten (Thumenolen) dienen, welche reducirende Eigenschaften besitzen. Man salzt die Sulfosäuren und Sulfone aus dem Säuretheer aus, und reinigt in der Weise, dass mehrmals in Wasser gelöst und hierauf ausgesalzen wird. Um endlich die Sulfone von den Sulfosäuren zu trennen, stellt man die Natronsalze dar und extrahirt mit Äther, wobei erstere in Lösung gehen.

O. Helmers in Hamburg patentirte dasselbe Verfahren (D.R.P. 76 128 vom 19. Januar 1892 und 82 075 vom 14. December 1893), trennt jedoch die Sulfosäuren von den Sulfonen dadurch, dass er das Gemisch mit Alkali neutralisiert, die sulfosäuren Salze mit Alkohol extrahirt und aus dem Rückstande die Sulfone mit Chloroform oder Benzol auszieht.

Es entzieht sich meiner Beurtheilung, in wie weit solche Körper Verwendung finden können, jedenfalls nehme ich an, dass dies nur in sehr beschränktem Grade der Fall ist, und dann wird man darauf angewiesen sein, die Sulfurirung eigens zum Zwecke der Gewinnung dieser Verbindungen auf Kosten des Mineralöls vorzunehmen, denn in der Mineralölpraxis dürften Säuerungen mit rauchender Säure bei 80° zu grossen Seltenheiten gehören.

Mehrere Patente wurden genommen, um die Sulfurirungs- bzw. Nitrirungsproducte von Mineralölen auf Farbstoffe zu verarbeiten.

Die Grasselli Chemical Company, Cleveland Ohio (Amerikanisches Patent No. 518 989 und No. 519 036 v. J. 1894) will die Mineralöle mit Schwefelsäure bzw. Salpetersäure behandeln, die gebildeten Sulfosäuren oder Nitroproducte in geeigneter Weise extrahiren und sodann auf gelbe und braune Farbstoffe verarbeiten.

Dasselbe Verfahren finden wir beschrieben in drei Patentschriften von Frasch (D.R.P. 87 974 vom 26. Mai 1893. Amerikanisches Patent No. 518 989 und No. 518 990 vom 1. Mai 1894). Nach diesen wird der Säure-

theer (von amerikanischen Ölen) so lange erwärmt, bis alle darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe sulfonirt und Oxydationsproducte entstanden sind, was man daran erkennt, dass sich eine Probe in heissen Alkalien auflöst. Nachdem die überschüssige freie Schwefelsäure mit Wasser oder durch Neutralisation entfernt wurde, kocht man die Sulfosäuren mit Wasser aus, lässt klären und behandelt den klaren Auszug unter Erwärmen mit Kalk, wobei ein lösliches und ein unlösliches Kalksalz resultirt. Durch Zersetzung der Kalksalze mit Salzsäure scheiden sich die freien Säuren ab, welche gelbe bzw. braune Farbstoffe vorstellen, die Wolle und Seide in saurer Lösung direct färben. Ebenso verhalten sich die Nitro- und Azoverbindungen. Es ist stark zu bezweifeln, dass diese Farbstoffe einen praktischen Werth besitzen und auch nur im Entferntesten mit dem ersten besten Theerfarbstoffe concurriren können.

Ein Verfahren von R. Haack (Chem. Ztg. 1892 1598) betrifft die Verwerthung der oxydirten Kohlenwasserstoffe im Säuretheer, welche mit Alkalien wasserlösliche Seifen liefern. Man zieht zu diesem Zwecke die überschüssige Schwefelsäure und schweflige Säure mit Wasser oder durch Eisenabfälle aus und destillirt das zurückbleibende Bitumen mit überhitztem Wasserdampf, wobei oxydirte Kohlenwasserstoffe übergehen, welche sich mit Alkalien gut verseifen lassen. Dieselben sauren Producte erhält man aus den Schwerölestillaten direct in einer Ausbeute von 60 bis 80 Proc., wenn man sie mit Schwefelsäure und Braunstein unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft und Anwendung von Druck behandelt. Das Reactionsproduct wird mit überhitztem Wasserdampf und Anwendung von Vacuum destillirt. — Es handelt sich hier offenbar in erster Linie um russische Ölestillate und die sauren Körper sind identisch mit den Naphthensäuren, welche leichter und in reinem Zustande aus den Abfalllaugen zu erhalten sind, bis jetzt aber wie weiter unten gezeigt werden soll, nur einen sehr problematischen Werth besitzen. Haack beobachtete, dass diese oxydirten Naphthene verschiedene Oxydationsstufen vorstellen, von denen einzelne ziemlich labile Verbindungen sein müssen, da das saure Gemisch bei längerem Stehen oder beim Erwärmen einen grossen Theil seines Verseifungsvermögens einbüsst.

R. Zaloziecki (Naphta 1897. — Zeitschr. angew. Chem. 1897, 592) schlug vor, den Säuretheer auf Asphalt, Bitumen und Lacke zu verarbeiten.

Um Naphtalin und seine Homologen aus Säuretheer zu gewinnen, liess sich G. Tam-

mann ein Patent ertheilen (D.R.P. No. 95579 v. J. 1898). Man soll den Theer mit oder ohne Zuhilfenahme von überhitztem Wasserdampf oder unter Zusatz von Wasser destilliren, wobei man ein öliges Destillat erhält, aus dem die Körper isolirt werden können. Tammann hat auf diese Art dargestellt: Naphtalin, α -Methylnaphtalin (Siedep. 241°), β -Methylnaphtalin (Siedepunkt 240—242°; Schmelzp. 32°), Dimethylnaphtalin (Siedep. 264°; Schmelzp. — 20°), Trimethylnaphtalin (Siedep. 290°; Schmelzp. — 20°), Tetramethylnaphtalin (Siedep. 320°). — So interessant dieses Verfahren in theoretischer Hinsicht ist, so dürfte man doch bei einer fabrik-mässigen Darstellung obiger Körper auf grosse Schwierigkeiten stossen, denn ganz abgesehen davon, dass die Ausbeute derselben ganz und gar von der Provenienz des Mineralöls und der Art der verwendeten Destillate abhängig sein wird, ist das ölige Product, welches bei der Destillation von Säuretheer resultirt, so unrein und besonders mit sauren schwefelhaltigen Körpern stark versetzt, dass die Isolirung des Naphtalins und seiner Homologen sehr schwierig wäre.

W. Heinrici befasste sich mehrfach damit, die Abfallsäure der Thüringischen Mineralöl-industrie zu regeneriren oder sonst in einer Weise nutzbar zu machen; er beschreibt ein Verfahren (Zeitschr. angew. Chem. 1898, 525), nach dem er Thonerdesulfat erzeugen wollte, doch scheiterte das Problem daran, dass das Thonerdesulfat stets zu unrein ausfiel und es unmöglich war, ein eisenfreies Präparat zu erhalten.

Interessant ist ein vom selben Autor beschriebenes Verfahren, nach dem man den Säuretheer unter Zuschlag von Grudekoks in geeigneten Blasen erhitzt und die entwickelte schweflige Säure nutzbar verwendet. Durch Wechselwirkung der Schwefelsäure und des Koks wird ein Gemisch von schwefriger und Kohlensäure entweichen; um den gleichzeitig mitgeföhrten Wasserdampf und die Öldämpfe zu entfernen, soll man das Gasgemisch durch ein Condensationsgefäß und hierauf durch ein Waschgefäß führen, welches mit schwerem Paraffinöl beschickt ist und die Empyreuma zurückhält. Es wird sich noch darum handeln, das Gemisch von schwefriger Säure und Kohlensäure, dem jedenfalls besonders zum Schlusse des Prozesses nicht unbedeutende Mengen permanenter brennbarer Gase beigemengt sein werden, nutzbar zu machen. Für den Kammerprozess ist ein solches Gas nicht brauchbar, hingegen schlägt Heinrici vor, es durch ein geheiztes, mit Koks gefülltes Steingutrohr zu leiten; die schweflige Säure wird zu Schwefel reducirt, der sich in einer

Vorlage condensirt, während fast reine Kohlensäure entweicht. Die günstigste Temperatur für die Zersetzung der Abfallsäure soll zwischen 120 und 165° liegen. Dieser Vorschlag ist jedenfalls sehr beachtenswerth und das Verfahren hätte noch obendrein für die thüringische Mineralölindustrie den Vortheil, dass man die Kohlensäure zur Zersetzung der Kreosotnatronlaugen verwenden könnte, was allerdings dorten, wo man es mit Seifenlösungen zu thun hat, deren saure Basis Naphthensäuren sind, wegfällt. Bei der Destillation des Säuretheers mit Grudekoks werden ferner — allerdings erst bei höheren Temperaturen — ölige Producte übergehen und Koks gewonnen, welche beide als Heizmaterial für den Prozess selber Verwendung finden könnten. Immerhin wird die Rentabilität des Verfahrens stets vom localen Schwefelpreise und vom Preise der Heizmaterialien abhängen, ganz abgesehen davon, dass eine solche Anlage nur in grösserem Maassstabe lohnend wäre.

Mehrere Vorschläge basiren gleich dem Verfahren von Grotowsky (siehe dieses) darauf, die Abfallsäure durch Wechselwirkung mit der Abfalllauge nutzbar zu machen und sollen daher bei Besprechung letzterer Erwähnung finden.

Die Abfalllaugen, welche in der Baku'er Erdölindustrie allein in einer Quantität erzeugt werden, die jährlich einem Werthe von etwa 5000 tons Ätznatron und 30000 tons Naphthensäuren entsprechen, werden grössttentheils regenerirt. Allerdings lohnt dies bloss bei den Abfalllaugen der Petroleumreinigung, welche in den verschiedenen Fabriken eine Stärke von 5—25° Bé. besitzen, während Abfalllaugen der Schmierölreinigung selten stärker als 2° Bé. sind. Das in Baku übliche und in einigen Etablissements durchgeföhrte Verfahren besteht darin, dass die Laugen bis zur Syrupconsistenz eingedampft und sodann die Seifen in Flammöfen mit Oberfeuerung calcinirt werden. Beim Calcinirungsprozesse werden die brennenden Seifen natürlich theilweise oder ganz die nöthige Hitze für die Verdampfung im ersten Prozesse liefern, trotzdem ist aber die Ausnutzung der Naphthensäuren als Brennmaterial dabei keinesfalls eine vollkommene. Die Asche der verbrannten Seifen stellt kohlensaures Natron vor, welches in bekannter Weise mit Kalk caustifirt wird, worauf die Ätzaugen direct wieder zum Raffinationsprozesse verwendet werden können.

A. Veith und C. Schestopal (Dingl. polyt. Journ. 1891. 279. 21) schlugen s. Z. vor, die Abfalllaugen einzudampfen, den

Rückstand mit Säuretheer zu mischen und unter Zuschlag von $\frac{2}{3}$ des Gewichts an kohlensaurem Kalk zu glühen; dabei wird analog dem Leblanc'schen Processe Soda gebildet, doch hat das Verfahren deshalb keinen Werth, weil derselbe Zweck bei der Sodaregeneration, wie sie in Baku prakticirt wird, ohne Säuretheer und Kalk erreicht wird, und jene Laugen, welche nennenswerthe Mengen von Natriumsulfat enthalten, d. h. die Schmieröl-Abfalllaugen, an und für sich so verdünnt sind, dass ein Eindampfen nicht lohnend wäre. Ausserdem haben mehrfache Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden und die ganz unabhängig von dem oben erwähnten Vorschlage zweckten, das in Baku massenhaft und billig zu beschaffende natürliche Natriumsulfat durch den Leblanc-Process auf Soda zu verarbeiten, jedoch statt Kohle Destillationsrückstände der Petroleumfabrikation anzuwenden, zu keinen günstigen Resultaten geführt. Der Grund davon liegt jedenfalls in dem Zusammenbacken der Masse, welche in ihren inneren Theilen sodann nicht mehr in Reaction tritt.

Mehrzahl wurde der Vorschlag gemacht, die Abfalllaugen mittels billiger Mineralsäuren zu zersetzen und die abgeschiedenen Naphthensäuren auf Türkischrothöl zu verarbeiten. A. P. Lidow (Journ. russ. phys. chem. Ges. 1898, 224) behandelt die Naphthensäuren aus den Abfalllaugen der Petroleumraffination mit 25 Proc. Schwefelsäure, lässt die sulfurirte Masse bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden abstehen, wäscht mit Wasser und Kochsalzlösung und neutralisiert mit Ammoniak. Färbeversuche mit diesem Surrogat für Türkischrothöl sollen sehr befriedigende Resultate geliefert haben.

Charitschkoff hat sich eingehend mit dem Studium der Naphthensäuren beziehungsweise ihrer eventuellen technischen Verwerthung befasst und beschrieb ein Verfahren, nach dem sie in Form verschiedener Salze zum Imprägniren von Holz, besonders Eisenbahnschwellen, Anwendung finden sollen. (Trudy bak. otdjel. imperat. russk. techn. obschtschest. 1897. 568. — 1898. 579. — Chem. Revue 1898. 116. — 1899. 137, 153, 174.) Die gebräuchlichen anorganischen Imprägnierungsmittel (Chlorzink, Kupfervitriol, Sublimat etc.) haben alle den gemeinsamen Fehler, dass sie allmählich durch Grund- und Regenwasser ausgelaugt werden; ausserdem wird Kupfervitriol und Sublimat durch Schwefelwasserstoff zersetzt und wirkt sodann die entstandene freie Säure höchst schädlich und zerstörend auf die Holzfaser. Deshalb schlugen schon Jacques,

Lauval und Wagner vor, Seifenlösungen zum Imprägniren zu verwenden und die Seife sodann durch eine schwache Lösung von Mineralsäuren zu zersetzen, wobei sich die organische Säure in den Poren des Holzes ablagert. Wagner verfährt in der Weise, dass er das Holz vorerst mit der Lösung eines Schwermetallsalzes und sodann mit Seifenlösung behandelt, wodurch in den Poren ein unlösliches Salz der organischen Säure niedergeschlagen wird. Charitschkoff nahm diese Idee auf und brachte das Verfahren mit einigen Abänderungen für Naphthensäuren in Anwendung; betreffs der näheren Angaben sei auf die sehr ausführliche Originalabhandlung verwiesen.

Ogleich sowohl Charitschkoff's als auch Lidow's Untersuchungen durchaus den Eindruck machen, als würden sich die Abfalllaugen beziehungsweise die in ihnen enthaltenen Naphthensäuren in der That sehr gut für Imprägnirungszwecke und zur Fabrikation eines Türkischrothöl-Surrogats eignen, so wäre diese Verwendung doch nur eine verhältnismässig beschränkte, und man würde lange nicht das ganze disponibile Quantum Naphthensäuren auf diese Art verwerten können. Die naheliegendste und verbreitetste Anwendung der Naphthensäuren wäre jedenfalls die, sie als Surrogat für Olein in der Seifenindustrie zu verwenden. Dies geschieht auch tatsächlich in mehreren kleinen Etablissements in Baku und an der Wolga, und auf der Nishni-Nowgoroder Ausstellung i. J. 1896 konnte man Seifen sehen, denen etwa 20 Proc. Naphthensäuren beigemengt waren. Leider besitzen alle diese Seifen einen unangenehmen Geruch, der den damit gewaschenen Gegenständen hartnäckig anhaftet. Durch vorsichtige Destillation der rohen Naphthensäuren unter starker Druckverminderung dürften sie sich allerdings völlig geruchlos darstellen lassen, doch dann bliebe noch immer der Übelstand bestehen, dass alle ihre Salze durchwegs Schmierseifen sind, also von einer Kernseifefabrikation abgesehen werden müsste. Aus diesem Grunde verwendet man heute die Naphthensäuren bloss in einer Menge von 15—20 Proc., die allerdings schon genügen, um die Härte der Seife stark zu beeinflussen; trotzdem werden zu diesem Zwecke jährlich etwa 35 000 Pud verbraucht.

Es wäre wohl ein dankbares Problem, die Naphthensäuren, etwa durch Anreicherung des Moleküls, derartig umzuändern, dass sie feste Alkaliseifen liefern, wodurch ihnen eine grosse Rolle in der Seifenindustrie gesichert wäre.