

gegebenen Schliffbilder, so könnte man verstehen, warum gerade das schlechtere Carbid sich merklich schneller azotieren läßt. Die feine, teilweise eutektische Verteilung bietet eben dem zugesetzten Flußmittel bzw. dem Stickstoff eine abnorm viel größere Oberfläche, als dies bei etwa 90%igem Carbid der Fall ist. Daran ändert die vorherige Vermahlung des Carbides dann nur wenig, wenn sie nicht so weit getrieben ist, als es der mittleren Korngröße des CaC_2 entspricht.

Der mittlere Korndurchmesser in Bild 6 (entsprechend einem Carbid von 75% CaC_2) ergibt sich zu rund $\frac{1}{30}$ mm. Die Mahlfeinheit des zur Azotierung gelangenden Carbides entspricht einem Sieb von 4—5000 Maschen pro Quadratzentimeter, d. h. einem Korndurchmesser von $\frac{1}{10}$ mm.

In einer im Gange befindlichen Arbeit sollen diese Verhältnisse näher studiert und auch Konsequenzen geprüft werden, die sich aus der eben entwickelten Anschauung ergeben.

[A. 203.]

Über die Ölkreide bei Heide i. Holstein.

Von GUSTAV KEPPELER und JÜRGEN SCHMIDT.

Mitteilung aus der Versuchsanstalt für technische Moorverwertung an der Technischen Hochschule Hannover.

(Eingeg. 5. Nov. 1925.)

Bei dem Dorfe Hemmingstedt bei Heide in Holstein kommt rein örtlich ein Kreidehorst bis fast an die Oberfläche der Diluviumdecke herauf. Er ist in seinen oberen Schichten mit Erdöl durchtränkt. Zwei Bohrungen¹⁾ bei Fiel (etwa 2 km östlich, 756 m) und bei Wöhrden (etwa 3 km westlich, 888 m) berührten nur die Oberfläche der Kreide. Das Gestein ist in bergfrischem Zustand braun bis schwarz und bei hohem Ölgehalt fast plastisch. Der Ölgehalt schwankt etwa zwischen 10% und 20%. Unsere eigenen Bestimmungen ergaben an reichen Stellen bis zu 18% Öl. An der Luft gibt die Kreide zugleich mit der Bergfeuchtigkeit Teile des Öls ab und wird dadurch hart und bröckelig.

Zur Charakterisierung der Ölkreide durch Gewinnung des Erdöls daraus wurden folgende drei Wege beschritten:

1. Es wurde versucht, die Kreide mittels Salzsäure zu entfernen, doch konnte hier kein befriedigendes Ergebnis erzielt werden. Es gelang nicht, das sich sammelnde Öl gänzlich von Kreide und Gangart zu befreien, weil die Benetzung der im Öl eingeschlossenen Kreide immer geringer wird, je mehr der Ölgehalt sich anreichert.
2. Das Öl wurde mit Benzol in der Kälte extrahiert, und dieses auf dem Wasserbade mit Wasserdampf wieder abgetrieben. Dadurch wurde ein schweres, schwarzes Öl mit rotbrauner Fluoreszenz gewonnen. Im folgenden ist es kurz „Extraktöl“ genannt. Die extrahierte Kreide ist weiß und fast frei von organischer Substanz (< 0,1%).
3. Mit der Kreide wurden vier Schwelversuche angestellt. Diese sollten einmal überhaupt zeigen, wie sich das Öl bei der Schwelung verändert. Dann jedoch sollte auch der Einfluß von Wasserdampf, Kohlensäure und Wasserstoff auf die Schwelung beobachtet werden. So wurden vier Schwelöle (I—IV) erhalten. Diese sind sämtlich grün und zeigen rotbraune Fluoreszenz.

Die bei diesen Schwelungen erhaltenen Öle wurden

eingehend untersucht. Zum Vergleich mit diesen Ölen wurden in gleicher Weise „Sickeröl“ und „Schwelöl“ von Heide untersucht.

Das Sickeröl tropft an besonderen Stellen, anscheinend dort, wo die anstehende Kreide tonreicher ist, aus der Kreide aus und sammelt sich in der Pumpenkammer und wird von dort von Zeit zu Zeit hochgepumpt.

Das Schwelöl entstammte dem normalen Betrieb in Heide, wo es im Schachtofen im Strom heißer Verbrennungsgase aus Generatorgas erschwelt wird. Im folgenden ist zur Unterscheidung dieses Öl durchweg kurz „Heideöl“ genannt.

Zur Bestimmung des Ölgehaltes in der Kreide erwies sich folgender Weg als praktisch und zuverlässig. Der Wassergehalt wurde im Apparat Aufhäuser²⁾ mit Xylol bestimmt, doch wurde bei seiner Apparatur nicht der eingeschliffene Kolben, sondern ein weithalsiger verwandt, der die Einführung eines Goochtiegels mit einer Extraktionshülse gestattete. Die Extraktionshülse wurde mit 25 g Ölkreide gewogen. Der Goochtiegel enthielt ein Papierfilter. Das ganze war mit einer Drahtschlinge an dem Abschlußkorken befestigt, der jetzt die Stelle des Glasschliffes vertrat. Bei der Wasserbestimmung extrahiert nun das zurückfließende Xylol die Kreide, was 1—1½ Stunden beansprucht. Dann liest man den Wassergehalt ab und trocknet den Goochtiegel samt Extraktionshülse und wägt zurück. Da leicht feine Kreideteilchen mit in den Kolben gespült werden, ist es nötig, den Xyloextrakt noch über ein gewogenes Filter durch eine gutsaugende Nutsche zu filtrieren, und dieses Filter zurückzuwägen. Man erhält also:

- a) % Wasser,
- b) % Kreide,
- c) % Öl (als Differenz gegen 100).

Schwelversuche.

Apparatives. Die Schwelversuche wurden in der in Abb. 1 und 2 wiedergegebenen Versuchsanordnung durchgeführt. Ein Versuch wurde ohne Zusatz angestellt. Ferner wurden Kreideproben im Strom von Wasserdampf, von Kohlensäure und von Wasserstoff geschwelt.

Der Schwelbehälter (B) des Ofens (O) war ein Stahlrohr von 25 cm Länge und 15 cm Durchmesser und faßte 4 kg Ölkreide. Der Deckel und der Boden waren eingeschweißt. Der Deckel trug einen abschraubbaren Kopf, durch den die Ölkreide eingefüllt wurde. Durch den Kopf gingen die Gasleitung (G) und das Thermoelement (Th E). Durch den Boden ging das weite Abzugsrohr (A) für die Schwelräume, das beim Versuch I einen mit Schlitten versehenen Einsatz (E) hatte. Bei den drei anderen Versuchen mußte dieser jedoch fortbleiben, da sonst die erforderliche innige Berührung der Zusatzgase mit dem Schwelgut nicht erreicht worden wäre. In diesen Fällen war das Abzugsrohr nur mit einer niedrigen siebartigen Kuppe bedeckt, auf der die Kreidebeschickung lag. Geheizt wurde der Ofen von außen mittels elektrischer Widerstandswickelung, die auf einem besonderen, den Schwelbehälter in geringem Abstand umschließenden Rohr aufgewickelt war. Zur Isolierung nach außen war der ganze Ofen noch mit Kieselgur in ein Blechgefäß verpackt.

Die Öldämpfe werden (Abb. 2) erst im Eisenrohr (L) durch die Außenluft dann durch den Wasserkühler (K) gekühlt. Die Kondensate sammeln sich in C₁ und C₂. Die Schwelgase werden in W₁ und W₂ mittels Cadmiumacetat vom Schwefelwasserstoff befreit und gehen durch die Gasuhr (U) zum Abzug. Bei dem Schwelversuch mit Kohlensäure wurde hinter der Gaswäsche eine Batterie von sieben Natronkalktürmen (T₁ bis T₇) eingeschaltet zur Absorption der Kohlensäure. Freilich wurde so die im Versuch gebildete Kohlensäure mit entfernt, so daß die gefundene Gasmenge um diese zu gering ist.

¹⁾ Vgl. W. Wolff, Erdgeschichte Schleswig-Holsteins. Adloff, Altona-Ottensen.

²⁾ Aufhäuser, Z. ang. Ch. 36, 197 [1923].

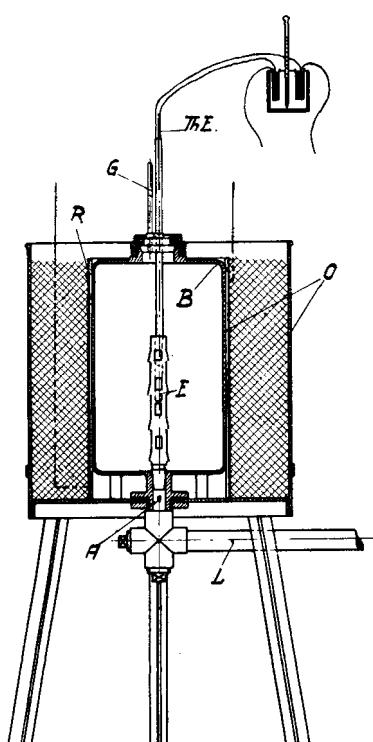


Abb. 1

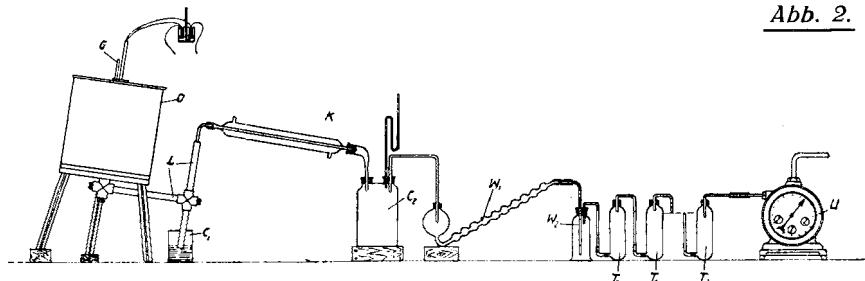


Abb. 2.

Die Ergebnisse der Schwelungen sind in Zahlentafel 1 und Abb. 3 zusammengefaßt.

Zahlentafel 1.
Schwelergebnisse.

I	Schwelung						IV	
	Zusatz		Kohlensäure		Wasserstoff			
	g	%	g	%	g	%		
Öl in 4 kg angew. Kreide								
544	13,6	600	15,0	536	13,4	576	14,4	
Ölausbeute								
400,6	73,5	532	88,9	476,2	88,8	499,4	86,6	
H_2S gebildet								
4,32	0,8	2,96	0,5	2,60	0,49	1,95	0,34	
org. Substanz im Rückstand								
56	10,3	32,7	5,5	23,6	4,4	39,5	6,9	
(Gas in Litern) bezw. Rest								
65,3	15,4	32,1	5,1	17,2 ^{a)}	6,3	— ^{b)}	6,2	

Man erhält also durch einfache Schwelung etwa 75 % des Ausgangsöls in Form eines leichten Destillates. Rund 10 % bleiben asphalt- oder koksartig im Rückstand und sind gänzlich verloren, während 15 % als Gas abgespalten werden, und zwar vornehmlich als „Schwere Kohlenwasserstoffe“ (erste Stichprobe 46,7), zweite 28,1) und Methan (erste Stichprobe 36,5, zweite 63,7), daneben geringe Mengen Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die Schwelungen im Strom von Wasserdampf, Kohlensäure oder Wasserstoff verändern das Bild stark. Die Ölausbeute wird bis zu 88,8 % gesteigert. Die Unterschiede in der Wirkung der drei genannten Zusätze sind geringfügig. Die Steigerung der Ausbeute

^{a)} Die Kohlensäure fehlt, s. Text.

^{b)} Eine Zahlenangabe unterblieb, da im Schwelgas der zugesetzte Wasserstoff mit enthalten war.

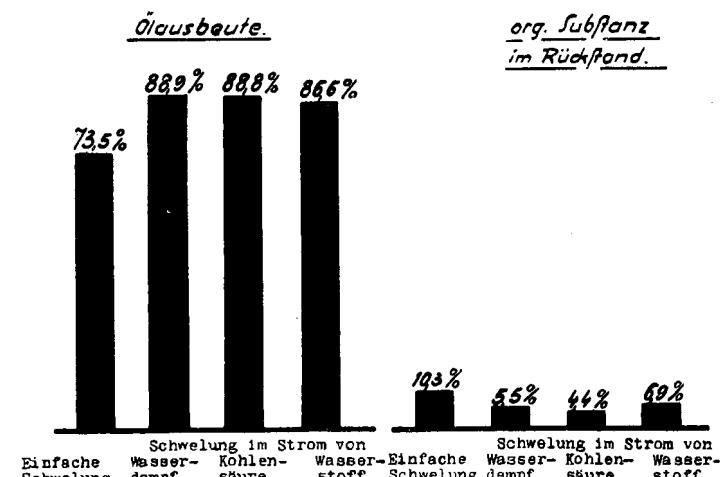
ist einmal dadurch begründet, daß die Ausschmelzung erheblich besser wird (5–6 % gegen 10 % organische Substanz im Rückstand). Dann nimmt auch die Gasmenge sehr stark ab. Die Zusammensetzung der Stichproben läßt auch auf einen Wechsel der einzelnen Anteilsmengen schließen, doch sind die erhaltenen Werte als Stichproben zu einem Vergleich wenig geeignet.

Die Gasabspaltung ist jedoch betriebstechnisch nicht ganz als Verlust zu betrachten, da das Gas als Heizmaterial doch einen gewissen Wert besitzt, der im Betriebe wieder Nutzen bringt.

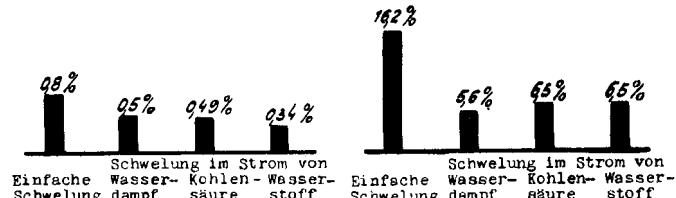
Auffällig ist das Zurückgehen der Abspaltung von Schwefelwasserstoff. Diese Erscheinung ist nicht gerade wünschenswert, da der bei Verwendung der Schutzgase erhaltene hohe Schwefelgehalt des Öles dessen Qualität vermindert. Freilich ist er im Gas ebenfalls unerwünscht, wenngleich er hier auch einen gewissen Heizwert repräsentiert.

Schwelergebnisse

Abb. 3



H_2S -Abspaltung



Gesamt Gasverlust

Die in der Kreide bleibenden Zersetzungprodukte färben die ausgeschwelt Kreide schwärzlich. Sie sind in heißem Benzol unlöslich. Die Schwelöle sind alle grün in verschiedenen Nuancen mit rotbrauner Fluoreszenz, Sie besitzen sämtlich einen charakteristischen, einander ähnlichen Ölgeruch.

Vergleich der Öle.

Das mit zum Vergleich herangezogene „Heideöl“ ist grün mit rotbrauner Fluoreszenz. Das „Sickeröl“ ist ein dickes, schwarzes Öl mit rotbrauner Fluoreszenz und petrolartigem Geruch.

Das von uns hergestellte Extraktöl schließt sich in seinem Charakter dem Sickeröl an. Wie dieses ist es schwarz und zeigt rotbraune Fluoreszenz, jedoch ist es sehr viel dickflüssiger.

In ähnlicher Weise nähern sich im Allgemeinverhalten unsere Schwelöle dem Heideöl. Wie dieses sind sie grün mit rotbrauner Fluoreszenz, sie sind etwas dünnflüssiger, zeigen aber doch eine ähnliche Zähigkeit (Zahlen, siehe nebenstehende Zahlentafel 2).

Demnach ist allen Ölen gemeinsam die rotbraune Fluoreszenz.

Der eingehendere Vergleich bezog sich auf physikalische und chemische Eigenschaften (spezifisches Gewicht, Flammpunkt, Brennpunkt, Viscosität, fraktionierte Destillation, Heizwert, Schwefel, Hartaspalt und ungesättigte Gruppen). Die Untersuchungen wurden im allgemeinen nach Hold e⁵⁾) ausgeführt. Abweichungen in der Arbeitsweise oder sonstige Einzelheiten seien im folgenden hervorgehoben.

Die Bestimmung des Zündpunktes führten wir nach Moore⁶⁾ durch (Versuchsapparat der Firma Fr. Krupp, Essen). (Bei der Untersuchung von Torftee und Krackölen hat der eine von uns die Beobachtung gemacht, daß der in dieser Form bestimmte Zündpunkt oft ein sehr scharfes Kennzeichen zur Unterscheidung von Ölen ist.)

Die Schwefelbestimmungen wurden durch Verbrennen im Sauerstoff in der calorimetrischen Bombe (aus V2A-Stahl, Modell Hugershoff) ausgeführt.

Die Fraktionen der Destillationen wurden von 10 zu 10° gemessen und von 50 zu 50° gesondert aufgefangen. Die Benzine wurden bis 150° mittels des Birektifikators von Golodetz abgetrieben, dann wurde nach Entfernung dieser Kolonne bis 350° weiterdestilliert und schließlich Naßdampf zugegeben.

Die Formolitprobe (Bestimmung der aromatisch ungesättigten Anteile) wurde nach Tausz⁷⁾ mit Paraformaldehyd statt mit Formalinlösung ausgeführt, da dann statt der Eiskühlung bei vorsichtigem Arbeiten eine gute Wasserkühlung genügt. In Anbetracht der großen Menge der „Formolite“, die sich bildeten, erwies es sich als zweckmäßig, die anzuwendende Einwage von 27 g auf 9 g Öl herabzusetzen und sie in 40 ccm Normalbenzin zu lösen. Von einer Rückwage der gewonnenen „Formolite“ wurde abgesehen, da diese keinerlei Anhalt für die Menge der angegriffenen Teile gibt. Dagegen wurden die Restöle durch Abdestillieren des zugesetzten und des zur Dekantation benutzten Normalbenzins wiedergewonnen und zur Wägung gebracht.

Die Gesamtresultate sind in der Zahlentafel 2 wiedergegeben. Die spezifischen Gewichte geben uns gleich ein gutes Bild für die Unterschiede. Das Extraktöl ist erheblich schwerer als alle anderen, freilich folgt ihm bald das Sickeröl. Die eigenen Schwelöle weisen hier kaum nennenswerte Unterschiede auf.

Die Flamm- und Brennpunkte laufen einander parallel. Auch hier fallen Extrakt- und Sickeröl stark heraus, während die eigenen Schwelöle wieder stark einheitlich sind. Bemerkenswert ist jedoch der

sehr niedrige Flammpunkt des Schwelöls IV (Wasserstoffschwelung).

Zahlentafel 2.

	Ex- traktöl	Sicker- öl	Heide- öl	Schwelöle			
				I	II	III	IV
Spez. Gew. 20°	0,9698	0,9554	0,9304	0,9060	0,9190	0,9080	0,9080
Flammpunkt °	143	136	97	61	64	65	44
Brennpunkt °	160	161	128	79	80	84	86
Zündpunkt °	318	316	292	290	298	296	292
Viscosität bei 20°	—	—	6,71	1,89	3,58	8,40	2,55
", 50°	—	23,5	2,07	1,20	1,68	1,66	1,47
", 100°	4,15	3,30	—	—	—	—	—
Heizwert cal/g	10 110	10 150	10 420	10 255	10 350	10 335	10 350
Dest. b. 53°/0	—	—	42,0	58,5	37,5	44,0	48,0
m. Dampf °/0	—	—	52,0	30,0	57,0	52,0	48,0
Schwefel °/0	1,64	1,62	1,45	1,18	1,33	1,32	1,49
Hartaspalt °/0	5,48	3,62	0,24	0,19	0,30	0,29	0,35
arom. unges. °/0	63,9	60,5	36,4	56,5	43,6	38,6	38,7
aliph. " °/0	16,1	16,4	11,7	14,1	14,0	11,7	9,9
v. HNO ₃ n. ange- griffen °/0	48,5	53,5	61,2	61,8	58,0	59,8	62,2

Auch der Zündpunkt zeigt uns trotz seiner relativ großen Fehlergrenzen, daß sämtliche Schwelöle gegenüber Extrakt- und Sickeröl Veränderungen erfahren haben.

Die Viscosität weist bereits ein genaueres Bild der Verhältnisse auf. Schon die Tatsache, daß eine Viscositätsbestimmung beim Extraktöl bei 20 und 50° nicht durchführbar war, da das Öl nicht kontinuierlich aus dem Apparat floß, zeigt den schroffen Gegensatz zu den Schwelölen. Abweichend von den eigenen Schwelölen gibt das Heideöl etwas höherliegende Werte, die, wie auch die übrigen in etwas verschiedenen Ergebnissen, durch die doch etwas andersartige Gewinnungsweise zu erklären ist.

Keinerlei Unterscheidung bringt uns die Heizwertbestimmung.

Ein sehr starker Unterschied zwischen den Ölen zeigt sich bei der Destillation. Die genaueren Destillationszahlen sind in der Zahlentafel 3 nochmals wiedergegeben, doch beziehen sich diese Zahlen nur auf die Schwelöle. Die beiden nicht aus Schwelungen stammenden Öle zeigten nämlich einmal einen sehr hohen Siedebeginn (Extraktöl 250° und Sickeröl 270°). Anderseits setzte oberhalb 300° ziemlich plötzlich eine überaus starke Zersetzung ein, so daß z. B. beim Extraktöl bis 350° rund 70% in Form eines bräunlich durchscheinenden Destillates abgetrieben werden konnten. Dieses hatte den Charakter eines Gasöles und dunkelte stark nach, was bei den niederen Fraktionen der Schwelöle nicht der Fall war.

Zahlentafel 3.

Öl	Heideöl	Schwelöle			
		I	II	III	IV
Siedebeginn °	125	61	90	100	54
Es destillierten ccm					
—150°	1,5	3,5	3,5	4,0	6,0
150—200°	—	3,0	—	—	—
200—250°	4,5	14,0	6,0	12,0	9,0
250—300°	19,5	20,0	11,5	12,0	14,0
300—350°	16,5	18,0	16,0	16,0	19,0
350—360°	—	7,0	—	—	—

II mit Wasserdampf, III mit Kohlendioxyd,
IV mit Wasserstoff.

⁵⁾ Mit Mercuriacetat bestimmt.

⁶⁾ Die Zahlen geben jedoch nicht die völlige Angreifbarkeit wieder, da die wiedergewonnenen Öle einen stark gesteigerten Hartaspaltgehalt aufweisen.

⁷⁾ Hold e, Unters. d. Kohlenwasserstofföle u. Fette. 1924.
6. Aufl.

⁸⁾ Vgl. auch Kruppsche Monatshefte 2, 12, 13 [1921].

⁷⁾ Tausz, Jahrb. f. prakt. Ch. 99, 276 [1919].

Man sieht hier deutlich die bessere Ausbeute an Benzin bei der Wasserstoffschwelung, die ja überhaupt ein leichteres Öl lieferte.

Zur Kennzeichnung der Benzine seien Heizwertbestimmungen mitgeteilt. Wir bedienten uns einer ähnlichen Versuchsanordnung, wie sie Richards und Jesse¹⁰⁾ für Xylol und Oktane angewandt haben. Unsere Arbeitsweise war die folgende: In einen Nickelriegel (25 mm Durchmesser und 25 mm Höhe) kam unten ein ganz dünnwandiges Glaskügelchen mit dem Benzin, darüber dann ein zweites, zur Schale abgesprengtes, mit einer gewogenen Menge von Salicylsäure zur sicheren Verbrennung der plötzlich entwickelten Benzindämpfe. In dieses ragte der Baumwollfaden zur Zündung. Die Salicylsäure stammte von der Firma Merck, Darmstadt, und hatte einen Heizwert von 5269 cal/g.

Unsere Schwelbenzine (Fraktion bis 150°) ergaben:

Schwelung II 10997 cal/g.

" IV 10979 "

" III 10963 "

Was den Schwefelgehalt anbetrifft, so ersieht man, daß der Schwefelgehalt bei den Schwelölen abnimmt, der bei den Gasstromschwelungen gegenüber der ersten Schwelung freilich wieder steigt, trotz der erhöhten Ausbeute, da die Schwefelwasserstoffabspaltung ja energisch zurückgeht. Zahlentafel 4 sowie Abb. 4 sollen diese Verhältnisse veranschaulichen. Als Gesamtschwefel ist der Schwefelgehalt des Extraktöles angenommen. Zieht man den Vergleich zum Heideöl und nimmt etwa 80% technische Ölausbeute an, so enthalten die 1,45% Schwefel des Heideöls ungefähr 71% des Gesamtschwefels, also die gleiche prozentische Menge wie unsere Schwelversuche II und III, die kombiniert ungefähr dem dortigen Prozeß entsprechen. Der Wasserstoff scheint demnach die Abspaltung von Schwefelwasserstoff noch besonders herabzudrücken, da er nur 21,7% des Gesamtschwefels frei werden läßt.

Zahlentafel 4.
Schwefelbilanz.

Schwelung	I		II		III		IV	
	g	%	g	%	g	%	g	%
Schwefel i. Öl (n. abgesp.)	4,72	53,9	7,07	71,5	6,26	71,1	7,44	78,3
Schwefel i. Gas (abgesp.)	4,07	45,7	2,79	28,2	,45	27,8	1,83	19,3
Diff. gegen 100	0,20	2,3	0,04	0,3	0,09	1,0	0,23	2,4

Der Gehalt an aromatischen, ungesättigten Bestandteilen ist bei den einzelnen Ölen sehr verschieden, jedoch sind die Beziehungen, die diese Unterschiede verursachen, wenig durchsichtig. Zur Aufklärung dieses Punktes sind weitere Untersuchungen nötig.

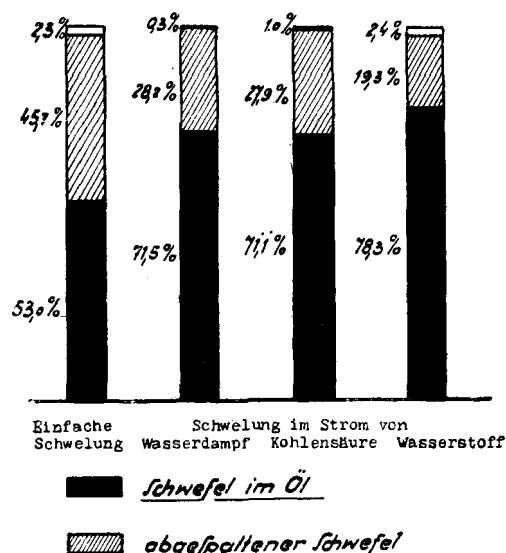
Die von der Formolitprobe wieder gewonnenen Öle sind sämtlich, auch die vom Sicker- und Extraktöl, hellbraun durchscheinend und zeigen eine bläuliche Fluoreszenz. Selbst nach monatelangem Stehen sind sie kaum nachgedunkelt. Ihre spezifischen Gewichte (0,89–0,91) und Viscositätsmessungen (zwischen 4,4 und 2,1) ergaben sämtlich niedrigere Werte als die der Ausgangsöle. Es gehören somit die angegriffenen Körper durchweg den höheren Fraktionen an. Die erhaltenen Formolite waren hellbraun.

Einen der markantesten Unterschiede gibt uns der Hartaspaltgehalt. Durch die Schwelung verschwindet dieser so gut wie gänzlich, so daß man annehmen

kann, daß die Asphaltstoffe bei der Schwelung zurückbleiben und somit, mehr oder weniger zersetzt, den Hauptanteil der organischen Substanz im Rückstand bilden.

Abb. 4

Schwefel-Bilanz
der Schwelungen I–IV.



Bei der Bestimmung der aliphatisch ungesättigten Anteile nach der Merkuriacetatmethode zeigen die wiedergewonnenen Öle ebenfalls ein verändertes Aussehen. Sie sind braunschwarz (jedoch ohne Asphaltgehalt!) und zeigen eine rotbraune Fluoreszenz. Sie haben einen stechenden Geruch, der den Ausgangsölen nicht eigen ist. Sie besitzen ein spezifisches Gewicht im Mittel von 0,92, d. h. Sicker- und Extraktöl werden spezifisch erheblich leichter, während die Schwelöle zum Teil sogar eine Zunahme im spezifischen Gewicht aufweisen. Man muß danach annehmen, daß die aliphatisch ungesättigten Körper den niederen Fraktionen angehören.

Fassen wir nun die Öle nach der Zahlentafel 2 in Gruppen zusammen, so heben sich Extrakt- und Sickeröl als schwarze schwere Öle scharf heraus, während auch die Schwelöle einschließlich des Heideöles einen untereinander ähnlichen Charakters zeigen. Sie sind grün und relativ wenig viscos.

Aber auch Sicker- und Extraktöl zeigen recht markante Unterschiede. Wie bereits oben erwähnt, konnte eine Viscositätsmessung bei 50° beim Extraktöl nicht ausgeführt werden, und auch bei 100° weist dieses noch eine höhere Viscosität als das Sickeröl auf. Weiter ist ein bemerkenswerter Unterschied im Asphaltgehalt zu verzeichnen. Man hat aber trotzdem sehr ähnliche Öle vor sich, wenn man sie auch nicht als identisch ansehen kann. Es scheint, daß das Öl beim Aussickern aus der Kreide Veränderungen erfahren hat.

Die Schwelöle unter sich sind auch keineswegs

¹⁰⁾ Richards u. Jesse, Journ. Am. chem. soc. 32, 278 bis 298 [1910] (C. 81, 1578 I. [1910]).

gleich. Man kann sogar sagen, daß die Schwelöle III und IV heller als die übrigen sind. Auffallend ist der relativ große Abstand zum Heideöl, dessen spezifisches Gewicht, Flammpunkt und Viscosität von unseren eigenen Schwelölen nicht erreicht werden. Fast gleich ist bei allen der Asphaltgehalt, die Menge der aliphatisch ungesättigten Körper und die Angreifbarkeit durch Salpetersäure.

Unsere Schwelöle zeigen vereinzelt recht deutlich die wechselnde Schutzwirkung der einzelnen Gasströme in der Qualität und Beschaffenheit der Öle. Alle bewirken ein Steigen der Viscosität und der Ausbeute an schmierfähigen Ölen. Die Menge der aromatisch ungesättigten Verbindungen nimmt stark ab, während eine Differenz der aliphatisch ungesättigten Stoffe nur bei den Schwelölen III und IV zutage tritt.

Besonders bemerkenswert ist die Sonderstellung, die der Wasserstoffschwelung zukommt. Hier finden wir einen auffallend niedrigen Flammpunkt und eine erhöhte Benzinausbeute, wodurch auf der anderen Seite eine geringe Einbuße an schmierfähigen Ölen bedingt wird. Auch erreicht hier der Schwefelgehalt wieder eine erhebliche Höhe (bedingt durch die geringere Abspaltung von Schwefelwasserstoff). Man hat den Eindruck, es könnte durch den Wasserstoff eine partielle Absättigung von ungesättigten Bindungen stattgefunden haben. Diese Annahme erklärt dann auch das starke Fallen der Viscosität und der aliphatisch ungesättigten Anteile.

Zieht man endlich einen Vergleich zwischen Extraktöl und dem Schwelöl, so kommen die mit dem Schwelvorgang verknüpften Veränderungen des Öls sehr gut zum Ausdruck. Es ist auch keine Konstante nur annähernd gleich geblieben. Während man vorher ein hoch viscoses Öl hat, das sich nur unter großen Verlusten destillieren läßt, sind die Schwelöle ohne sonderlich große Einbuße, fraktionierbar. Wichtig ist jedoch, daß der so stark ungesättigte Charakter des Extraktöls durch die Schwelung erheblich gemildert wird, welchen fördernden Einfluß die Gaszufuhr dabei hatte, ist bereits oben erwähnt. Gleichzeitig verschwindet der gesamte Asphaltgehalt, den man wohl mit Recht im Schwelrückstand sucht.

Zusammenfassung.

1. Ein Versuch der Ölgewinnung aus der Heider Ölkreide durch Auflösung der Kreide in Salzsäure hatte keinen Erfolg.
2. Durch Extraktion mit Benzol wurde ein schweres, schwarzes Öl gewonnen, das hoch viscos war und einen stark ungesättigten Charakter zeigte (80%).
3. Der Vergleich mit einem Sickeröl aus Heide ergab, daß beide sehr ähnlich, aber nicht identisch sind.
4. Durch die verschiedenen Schwelversuche wurden einander ähnliche Schwelöle gewonnen, die grüne Farbe mit rotbrauner Fluoreszenz besaßen. Die Ausbeute beträgt bis 89% des in der Kreide vorhandenen Öls. Der Rest bleibt als schwarzer Rückstand mit der Kreide im Schwelofen oder wird als Gas abgespalten.
5. Auf Grund der Schwelversuche erscheint es nicht möglich, die Kreide „weiß“ zu schwelen.
6. Die Schwelungen im Gas oder Wasserdampfstrom bewirken ein Zurückgehen der Gasabspaltung. In den Gasen herrschen schwere Kohlenwasserstoffe und Methan vor. Auch die Abspaltung von Schwefelwasserstoff wird durch die Zusätze stark zurückgedrängt.

7. Die Schwelöle enthalten nur etwa 50—60% ungesättigte Anteile und sind nicht sehr viscos. Ihre fraktionierten Destillationen ergaben:

Benzine 2—6%
Leucht- und Gasöle 45—50%
Schmieröle 45—50%.
Ihr Asphaltgehalt sinkt auf unter 0,3%.
Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

[A. 216.]

Über die Hydrolyse des o-Benzoesäuresulfinids (Saccharin).

Von K. TÄUFEL und J. NATON.

Mitteilung aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

(Eingeg. 27. Okt. 1925.)

Nach Untersuchungen von C. Fahlberg, J. Remsen, A. List, R. Bargé¹⁾ u. a. erleidet das o-Benzoesäuresulfinid beim Erhitzen in stark saurer Lösung eine Hydrolyse, die über o-Sulfaminbenzoësäure zur Bildung von saurem o-sulfobenzoësauren Ammonium führt. Diese Umsetzung wurde seinerzeit von C. Fahlberg und R. Bargé²⁾ zur Darstellung des sauren o-sulfobenzoësauren Ammoniums benutzt. Anders verläuft die Verseifung des Saccharins in stark alkalischer Lösung. Es entstehen dabei als Endprodukte die entsprechenden Salze der o-Sulfaminbenzoësäure. Beim Erhitzen wässriger Lösungen des Saccharins mit Ammoniak, kohlensauren Alkalien oder den Oxyden der alkalischen Erden dagegen tritt keine Hydrolyse ein; beim Eindampfen scheiden sich die entsprechenden Salze des Sulfinides ab. Der Reaktionsmechanismus dieser Hydrolysierungsvorgänge ist noch nicht aufgeklärt; diesbezügliche Untersuchungen sind in Angriff genommen.

Im Hinblick auf die praktische Verwendung des Saccharins bei der Süßung von Lebensmitteln sowie zur Feststellung seiner zweckmäßigsten Anwendungsform schien es wünschenswert, sein Verhalten in rein wässriger oder schwach saurer Lösung beim Erhitzen näher kennen zu lernen. Die Prüfung dieser Frage wurde, wie nachstehend beschrieben, nach drei verschiedenen Verfahren ausgeführt. Dabei ergab sich, daß das o-Benzoesäuresulfinid, eine verhältnismäßig starke Säure ($K = 2,5 \cdot 10^{-2}$)³⁾, beim Erhitzen seiner wässrigen Lösungen eine von der Erhitzungszeit und Temperatur abhängige Hydrolyse erleidet, die zur Bildung von saurem o-sulfobenzoësauren Ammonium führt. Das o-Benzoesäuresulfinid-Natrium wird unter den gleichen Versuchsbedingungen erheblich langsamer zu Natrium-Ammonium-o-Sulfobenzoat umgesetzt, wobei, wie zu erwarten ist, ein Zusatz von Säure die Hydrolyse entsprechend beschleunigt. Die lebensmittelchemische Bedeutung dieser Vorgänge liegt darin, daß mit der Aufspaltung des für das Saccharin charakteristischen Thiazolringes der süße Geschmack verschwindet; die Hydrolysierungsprodukte schmecken nicht süß. Wie die folgenden Versuche jedoch zeigen, ist die Hydrolyse beim zweistündigen Erhitzen wässriger Saccharinlösungen auf 100° nicht, bzw. eben merklich, so daß im allgemeinen unter den Bedingungen der küchenmäßigen Zubereitung gesüßter Lebensmittel der mögliche Rückgang in der Stärke des süßen Ge-

¹⁾ B. 12, 469 [1879]; 21, 242 [1888]; 22, 754 [1889].

²⁾ loc. cit.

³⁾ I. M. Kolthoff, Der Gebrauch der Farbenindikatoren. 2. Auflage, Berlin 1923, Seite 214; siehe auch Recueil 44, 629 [1925].