

# **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

## **Chemisch-technische Untersuchungsmethoden**

**Lunge, Georg**

**Berlin, 1900**

Mineralöle



## Mineralöle.

(Rohpetroleum, Benzin, Leuchtpetroleum, Putzöle,  
Gasöl und Braunkohlentheer<sup>1)</sup>.)

### Paraffin und Ceresin.

Von

**Dr. D. Holde,**

Abteilungsvorsteher an der Kgl. mechanisch-technischen Versuchsanstalt Charlottenburg.

- Litteratur: Mittheilungen aus den kgl. technischen Versuchsanstalten.  
Berlin 1889—1899. Verlag von Julius Springer, Berlin.
- Aisinman, Taschenbuch für die Mineralölindustrie. Verlag von  
Julius Springer 1896.
- Holde, Untersuchung der Schmiermittel und verwandter Pro-  
dukte der Fett- und Naphtaindustrie. Berlin, Verlag von  
Julius Springer, 1897.
- Scheithauer, Die Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins  
aus Schweelkohle, Schiefer etc. Braunschweig, Verlag von Friedr.  
Vieweg & Sohn, 1895.
- Veith, Die Industrie der Mineralöle. 1892. Verlag von Friedr.  
Vieweg & Sohn.
- Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. 1888. Verlag von  
Friedr. Vieweg & Sohn.
- Engler, Die deutschen Erdöle. Verhandlungen des Vereins für Ge-  
werbefleiß 1887.
- Krämer und Böttcher, Die deutschen Erdöle und deren Ver-  
arbeitung. Ebendaselbst.
- Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie 1895—1899.

<sup>1)</sup> Mineralschmieröle s. S. 38.

## Rohpetroleum, Petroleum, Mineralöle und Braunkohlentheer.

### A. Rohpetroleum.

Das der Erde entquillende Rohpetroleum ist gewöhnlich von dunkler, bräunlicher bis schwarzer Farbe, jedoch kommen vereinzelt auch hellere Arten (röthlichbraun bis hellgelb) vor. Die in Deutschland gewonnenen Arten von Rohöl sind tiefbraunschwarz und verhältnissmässig dickflüssig. Es eignen sich von ihnen die Elsasser zur Herstellung von Benzin, Leuchtöl, leicht erstarrenden Schmierölen, Putzölen und Gasölen; in neuerer Zeit wird auch aus ihnen eine geringere Paraffinsorte gewonnen. Die Oelheimer Oele eignen sich hauptsächlich in Beimischung zu anderen Oelen zur Herstellung von Schmierölen, während Paraffin aus ihnen nicht zu gewinnen ist. Wie russisches Rohöl enthalten auch sie nur minimale Mengen oder gar kein Benzin. Das amerikanische und gewisse Provenienzen galizisches Rohöl bilden das Hauptmaterial für die Herstellung von gutem Kerzenparaffin aus Erdöl, von Leuchtpetroleum und von Petroleumbenzin. Die aus diesen Rohölen hergestellten Schmieröle haben im Allgemeinen ein leichteres (nahe bei 0° liegendes) Erstarrungsvermögen als russische Oele und auch als galizische Oele von Krosno, welche bei schwerem Erstarrungsvermögen, geeigneter Viskosität und hoher Entflammbarkeit sehr beliebte Schmieröle für Maschinen, Eisenbahnwagen etc. geben. Für Dampfzylinderschmierung haben sich die sehr schwerflüssigen oder salbenartigen amerikanischen Cylinderöle in erster Linie bewährt. Die Mineralschmieröle werden in einem selbstständigen Abschnitt neben den übrigen Schmiermitteln S. 38 bis 79 vom Ref. behandelt.

Die Prüfung (des Roherdöles) erstreckt sich nach Ermittlung der äusseren Erscheinungen auf folgende Eigenschaften:

**I. Specificisches Gewicht.** Wird mit den unter Mineralschmierölen S. 63 beschriebenen amtlich geachteten Aräometern bestimmt. Es empfiehlt sich der Einheitlichkeit wegen, das Gewicht bei + 15° C. anzugeben. Einheit ist, dem Theilungsprincip der geachteten Aräometer entsprechend, Wasser von + 4° C. Stehen nur kleinere Oelmengen zur Verfügung, so werden entweder Pyknometer, Mohr'sche Waage oder, sofern die Genauigkeit der Ergebnisse von  $\pm 0,001$  ausreichend ist, kleine Aräometer benutzt. Letztere sind von Dr. Peters u. Rost, Kaehler u. Martini, Berlin, u. s. w. zu beziehen. (Ausdehnungskoeffizienten s. S. 63 u. 86.)

**II. Bestimmung des Wassergehaltes.** Hierfür empfiehlt es sich, das unter Mineralschmierölen S. 63 beschriebene Verfahren zu benutzen;

bei diesem werden die Gewichtsverluste einer nicht entwässerten und einer durch Schütteln mit Chlorcalcium und nachheriges Filtriren entwässerten Probe des Oeles beim Erhitzen auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Schaumes ermittelt. Die Differenz dieser Gewichtsverluste gestattet, den Procentgehalt an Wasser zu berechnen. Rohöle können nicht direkt in den Glasschalen abgewogen werden, in denen sie zur Bestimmung der Gewichtsverluste erhitzt werden; sie sind vielmehr, zur Vermeidung von Benzinverlusten beim Wägen, aus verschlossenen Wägegläschen, in deren Hals kleine Pipetten eingeschliffen sind, (siehe Fig. 1) zu entnehmen. Ist das Rohöl stark wasserhaltig, so ist es mit gewogenen Mengen eines wasserfreien Schmieröls zu verdünnen.

**III. Bestimmung der mechanischen Verunreinigungen.** 5—10 g des gehörig durchgeschüttelten Oels werden mit 100—200 ccm Benzol (bei sehr dunklem und dickflüssigem Oel bis zu 500 ccm) geschüttelt. Man überlässt die Lösung über Nacht der Ruhe und filtrirt sie durch ein gewogenes Filter. Nach gehöriger Auswaschung des Filters und Trocknung bei 105° C. wird durch wiederholte Wägung die Menge der zurückgebliebenen mechanischen Verunreinigungen ermittelt. Im Oel suspendirte Pech- oder Asphalttheile werden hierbei nicht mitbestimmt, da sie im Benzol löslich sind. Ihre Bestimmung siehe S. 8.

**IV. Bestimmung der Ausbeute an Benzin, Leuchtpetroleum, Schmieröl etc.**

*a) Für den Fabriksbetrieb.* Zur Bestimmung der Ausbeute an Benzin, Leuchtöl etc. übt jede Fabrik ihre Versuchsdestillationen im kleinen Laboratoriumsmaassstabe aus. Die Anordnungen dieser Destillation werden je nach den besonderen Bedürfnissen der einzelnen Fabriken, der Art des zu verarbeitenden Rohmaterials, der im Grossen angewandten Destillation (Cracking=Wasserdampfdestillation etc.) verschieden getroffen, wie man auch je nach der Destillationsart, den Siedegrenzen, der Höhe der Dephlegmatoren etc. aus demselben Rohöl sehr verschiedene Mengen Benzin, Petroleum etc. erhalten kann. Es empfiehlt sich, für den Laboratoriumsversuch aus Glasretorten oder Metallretorten  $\frac{1}{2}$  oder 1 kg Oel anfänglich unter Vorlage eines Wasserkühlers, später unter Luftkühlung zu destilliren, die in bestimmten Abständen aufgefangenen Destillate (bis 150° Benzin) zu messen oder zu wiegen und auf ihre Eigenschaften zu prüfen (s. Abschnitt B-D und Schmiermittel S. 38). Die über 300° siedenden Schmierölantheile werden am zweckmässigsten auch bei der Probedestillation mit Wasserdampf übergetrieben. Die Eigenschaften der Destillate werden gewöhnlich nach erfolgter Raffination mit 1—8% kon-

Fig. 1.



centrirter Schwefelsäure ermittelt. Je nach den Siedegrenzen der Destillate ist nur getrockneter oder gespannter, evtl. bis zu 300° erhitzter Dampf zu benutzen.

*b) Für zoll- und handelstechnische Zwecke.* Da die verschiedenen für die Laboratoriumsanalysen empfohlenen Destillationsapparate, wie insbesondere auch eine lesenswerthe Arbeit von Singer<sup>1)</sup> zeigt, bei ein und demselben Roherdöl ganz erheblich abweichende Ausbeutezahlen geben können, hat man für die Kontrolle des Verkehrs mit Rohölen, insbesondere für zolltechnische Untersuchungen seitens der in Betracht kommenden staatlichen und industriellen Faktoren einheitlich konstruirte Apparate vorgeschrieben, welche auch zur fraktionirten Destillation des Rohbenzins, des Leuchtpetroleums etc. benutzt werden können.

1. Der ältere für diese Zwecke benutzte und für handels-technische Untersuchung auch jetzt noch gebrauchte Engler'sche Apparat ist nebenstehend skizzirt (Fig. 2). Ueber seine Grössenverhältnisse und Anordnung giebt die Figur ohne Weiteres Aufschluss. Das Rohr *b* ist aus Kupfer und dient zum Kühlen der schweren Destillate, für leichte Destillate unter 200° benutzt man besser einen Liebig'schen Glaskühler. Die mit Wasser gekühlte Bürette *c* dient zum Auffangen der Destillate. Statt der Bürette kann man auch 6 in  $\frac{2}{10}$  ccm getheilte Reagensgläser benutzen, welche in einem Stativ in einem kleinen Wasserbade von Zimmerwärme stehen; die Destillate lässt man in die Gläser der Reihe nach laufen. Die zu den Destillationen zu verwendenden Oelproben müssen durch Behandeln mit Chlorcalcium von Wasser befreit sein, da sonst leicht heftiges Stossen der Masse eintreten kann.

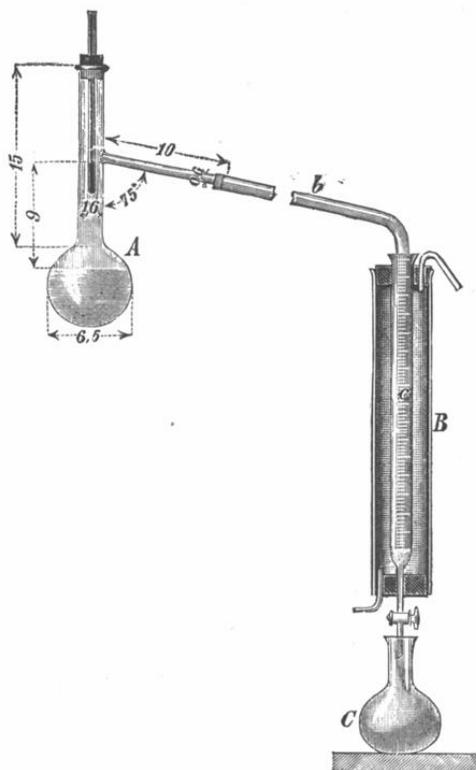
Zur Ausführung der Destillationsprobe werden nach Engler's Vorschrift 100 ccm Oel in den Destillirkolben eingefüllt. Die Anwendung dieses Volumens ist jedoch nur für Rohöle und Petroleum zu empfehlen, bei denen rechtzeitig so viel Oel überdestillirt, dass die Ausdehnung des zurückgebliebenen Restes nicht störend wirkt. Bei hochsiedenden Oelen, z. B. Astatkirückständen und Schmierölen, sind nur dann 100 ccm anzuwenden, wenn der Kolben wenigstens 140 ccm fasst; bei wesentlich geringerem Kolbeninhalt steigt das ins Sieden gerathene Oel in Folge der starken Ausdehnung leicht über. Für letzteren Fall sind daher nur 80 oder 90 ccm Oel anzuwenden. Als Siedepunkt gilt diejenige Temperatur, bei welcher die ersten Tropfen Destillat übergehen.

Die eigentliche Destillation soll bei Rohölen und Petroleum nach Engler so geführt werden, dass pro Minute 2,25 ccm übergehen; gleichzeitig soll man beim jedesmaligen Erreichen eines Fraktionspunktes den Brenner fortnehmen, das Thermometer um mindestens 20° C. sinken lassen und

<sup>1)</sup> Chem. Revue 1896, S. 93.

bis zum Fraktionspunkt so lange wieder erhitzen, als noch merkliche Mengen übergehen. Die erste Bedingung lässt sich indessen bei Innehaltung der zuletzt genannten, wie die Erfahrung gezeigt hat, nicht in allen Theilen der Destillation innehalten; man wird sich daher gegen

Fig. 2.



den Schluss der Destillation mit einem langsameren Tempo begnügen. Für Rohöle und Petroleum kommt hauptsächlich die Ermittlung der Fraktionen bis  $150^{\circ}$  C. (Benzine),  
 - - von  $150^{\circ}$ — $300^{\circ}$  C. (Leuchtölfraction),  
 - - über  $300^{\circ}$  C. (Schmieröle)

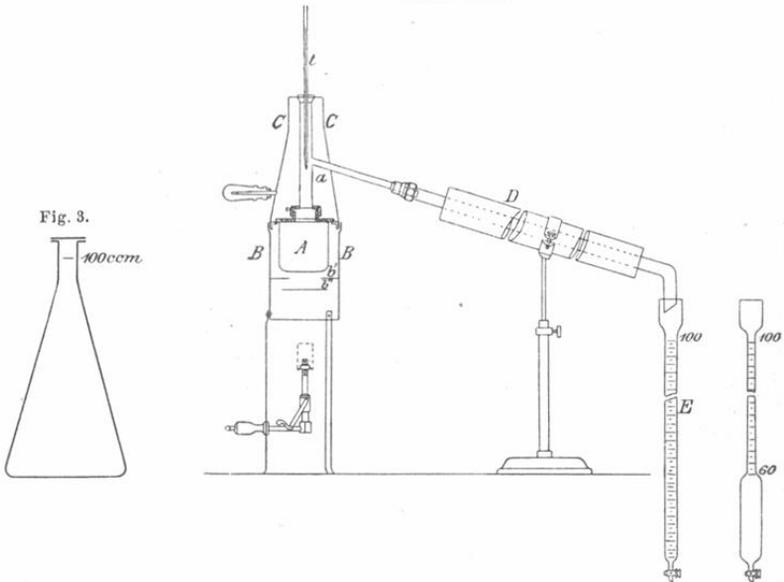
in Betracht.

Von manchen Fabriken, z. B. solchen, welche Petroleum galizischen Ursprungs verarbeiten, werden  $150$ — $275^{\circ}$  C. als Grenzen für die Petroleumfraction benutzt, weil diese ein besseres Charakteristikum dieser Fraction geben. Man muss also bei Beurtheilung der Ausbeuten der Destillationsprobe auch der Provenienz einen Spielraum lassen.

2. Der neue Apparat für zollamtliche Prüfungen ist in den Fig. 3—5 abgebildet. Seine Handhabung sowie die mittelst desselben vorzunehmende zollamtliche Klassificirung der Materialien sind im Centralblatt für das Deutsche Reich 1898, S. 279 ausführlich beschrieben<sup>1)</sup>.

Hier sei nur bemerkt, dass sämtliche Theile des Apparates mit Ausnahme des Messkolbens und der Bürette in Metall gearbeitet und in ihren Abmessungen genau fixirt sind. In dem Destillirkölbchen *A*

Fig. 4 und 5.



werden mittelst des regulirbaren Brenners, unter Mässigung der Temperatur durch die zwischengeschobenen Bleche und Drahtnetze, 100 ccm Oel (Rohbenzin, Rohpetroleum etc.) so destillirt, dass bis 150° die Temperatur von 120° an etwa 4°, von 150—320° 8—10° in der Minute steigt. Bei 320°, im Dampf bei genau fixirter Thermometerstellung gemessen, wird mit der Destillation aufgehört. Die Destillate werden in *D* gekühlt und in der Bürette *E* aufgefangen. Die bis 150° siedenden Theile gelten als Benzin.

Bei der Prüfung von Schmierölen wird nur bis 300° destillirt. Als Schmieröl werden die Oele dann deklarirt, wenn bis 300° nichts übergeht oder bei einem spec. Gewicht eines Rohöls von > 830 bis 300° weniger als 70 Volumenprocente. übergehen, anderenfalls wird

<sup>1)</sup> S. a. Mittheilungen aus den Kgl. Techn. Versuchsanstalten 1899, Heft 1.

das Oel als Leuchtpetroleum deklariert. Rohpetroleum von den vorbezeichneten Eigenschaften des Schmieröls wird nur dann mit dem Schmierölzoll von 10 Mk. nach No. 29b des Zolltarifs belegt, wenn es über 50° C. Flammpunkt (Abel) und höheres Gewicht als 885 bei 15° C. hat, oder wenn bei der fraktionirten Destillation von 150 bis 320° weniger als 40 Vol.-Proc. übergehen.

Als Benzin, Ligroïn, Petroläther werden nach Anm. 2 und 3 zu No. 29 des Zolltarifs diejenigen Mineralöle zollfrei eingelassen, welche wenigstens 90% unter 150° siedende Theile enthalten.

Der unter 2 beschriebene Apparat liefert gut vergleichbare Zahlen, die aber naturgemäss von den unter 1 erhaltenen bei der gleichen Oel-sorte erheblich abweichen.

**V. Die Entflammbarkeit.** Die Rohpetrole entflammen sehr verschieden hoch, meistens nahe bei 0°. Einzelne benzinreichere Oele, z. B. javanisches Rohöl, amerikanisches Oel etc. entflammen bedeutend tiefer, benzinfreie Rohpetrole, z. B. Hannoversche, entflammen dagegen erst zwischen 70 und 80°. Man bestimmt den Flammpunkt mittelst des Abel'schen Petroleumprobers unter Benutzung geeigneter Thermometer (s. Benzin und Petroleum S. 14 u. 18) und wendet für die zollamtliche Ermittlung des Flammpunktes (Grenze 50° C.) die S. 281 und 282 des Centralblatts für das Deutsche Reich 1898 gegebenen ergänzenden Vorschriften an (s. a. Petroleum S. 19).

**VI. Bestimmung des Pech- und Asphaltgehaltes.** Zuweilen ist eine Orientirung darüber erwünscht, inwieweit ein Rohpetroleum pech- bzw. asphaltreich ist. Man kann sich für diese Untersuchung der vom Ref. ausgearbeiteten Methoden bedienen, muss sich jedoch gegenwärtig halten, dass die bei diesen Verfahren durch Benzin ausgefällten Asphaltmengen, bzw. durch Alkohol in ätherischer Lösung ausgefällten Pechmengen nicht absolute, sondern nur relative Vergleichswerthe darstellen. Ein thunlichst leicht siedendes Benzin wird darum zur Ausfällung der Asphaltstoffe gewählt, weil die Löslichkeit der letzteren mit dem Fallen der Siedegrenze des Benzins abnimmt.

Die Ausführung der Versuche geschieht wie folgt:

#### a) Qualitativer Nachweis.

Etwa 0,5 ccm Oel werden im Reagensglas mit bis 35° C. siedendem Petroleumbenzin geschüttelt und die Lösung der Ruhe überlassen. Bei Gegenwart von Asphalt (d. i. bei fast allen dunkel gefärbten Oelen) zeigen sich entweder unmittelbar nach dem Schütteln oder nach längerem Stehen (eventuell bis zu 1 Tag) dunkle Flocken, welche beim Abfiltriren auf dem Filter asphaltartiges Aussehen zeigen und sich im frisch gefällten Zustande durch ihre Löslichkeit in Benzol als Asphalt charakterisiren.

Löst man etwa 0,5 ccm Oel in 5 ccm Aether und fügt 7 ccm Alkohol hinzu, so fallen die in Benzin unlöslichen Asphaltstoffe mit den weicheren Pechen zusammen als flockiger, in Benzol löslicher Niederschlag aus, welcher sich in der Regel zu einer zähen, an den Wandungen des Gefässes sich ablagernden Masse zusammenballt.

### b) Quantitative Bestimmung.

#### 1. In Benzin unlöslicher Asphalt.

1,5—3 g Oel werden in einer 1 l-Flasche aus farblosem Glase mit etwa 300—500 ccm Benzin tüchtig geschüttelt. Bei asphaltarmen Oelen sind 5—20 ccm Oel anzuwenden. Nach wenigstens eintägigem Stehen wird zunächst der Haupttheil der Lösung durch ein kleines Faltenfilter dekantirt. Dann wird die Hauptmenge des Niederschlages auf das Filter gebracht und unter Nachspülung der Flasche mit reinem Benzin so lange gewaschen, bis das Filtrat keinen öligen Verdampfungsrückstand mehr giebt. Hierauf wird der Asphalt vom Filter durch heisses Benzol abgelöst; die in einen Kolben gespülte Lösung wird durch Destillation von der Hauptmenge des Benzols befreit und dann in eine tarirte Schale gespült, welche nach Verdampfung des Benzolrestes und Trocknen bei etwa 100° C. gewogen wird. Durch diese Behandlung ist man sicher, nur asphaltartige Stoffe, nicht aber auch fremde, durch Petroleumbenzin aus den Oelen niedergeschlagene Verunreinigungen zur Wägung zu bringen. Der Asphalt ist baldthunlichst nach der Auswaschung mit Benzin vom Filter mittelst Benzols abzulösen, da bei längerem Stehen der Niederschläge in einigen Fällen bedeutend schwerere Löslichkeit in Benzol bemerkt wird. Für vergleichende Versuche ist aus den oben angeführten Gründen stets das gleiche Benzin zu benutzen. Will man den Gehalt an suspendirtem Asphalt bestimmen, so ist der Asphaltgehalt nach vorstehender Methode sowohl im ursprünglichen Oel als in dem bei Zimmerwärme filtrirten Oel zu bestimmen. Die Differenz beider Bestimmungen giebt den Gehalt an suspendirtem Asphalt.

Das Verhältniss des Asphaltreichthums der verschiedenen Mineralöle entspricht den Beobachtungen, welche Engler<sup>1)</sup> bei Feststellung des Kokerückstandes von Mineralölen verschiedener Herkunft gemacht hat.

#### 2. In Alkohol-Aether (4:3) unlösliches Asphalt-Pech.

1—2 g Oel werden mit 20—40 ccm Alkohol-Aether (4:3) in eine gut verschliessbare Stöpselflasche gespült. Nach gehörigem Durchschütteln wird letztere 1—2 Tage der Ruhe überlassen. Das benutzte

<sup>1)</sup> „Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiss“ 1887.

Wägegefäß, an dessen Wandungen häufig Pechreste haften, wird in zwischen aufbewahrt. Alsdann wird die Lösung des Oeles vorsichtig durch ein kleines Faltenfilter von 8—10 cm Durchmesser gegossen. Flaschen- und Filterinhalt werden nun mit Alkohol-Aether so lange nachgespült, bis eine Probe des Filtrats höchstens einen bei Zimmerwärme klebrigen, aber nicht mehr öligen Rückstand hinterlässt. Wenn sich in der abfiltrirten Lösung nach eintägigem Stehen noch ein merklicher Niederschlag absetzt, so wird dieser nochmals mit dem Hauptniederschlag zusammen filtrirt und ausgewaschen. Der gesammte in der Schüttelflasche, im Wägegefäß und auf dem Filter verbliebene Pechniederschlag wird in möglichst wenig heissem Benzol gelöst, in eine tarirte Schale gebracht und hier, durch Erhitzen auf dem Wasserbade und Trocknen im Luftbade bei etwa 100° C. bis zum konstanten Gewicht, vom Benzol befreit.

**VII. Paraffingehalt.** Zur Bestimmung des Paraffingehaltes dient für zollamtliche Zwecke die Methode des Ref. mit folgenden Abänderungen:

100 g des zu untersuchenden Rohpetroleums werden in eine gewöhnliche tubulirte Glasretorte gebracht, worauf alle bis 300° C. (Thermometer im Dampf) übergelenden Theile rasch abdestillirt werden. Man legt eine neue gewogene Vorlage (ohne Kühler) vor, treibt sämtliche Oele bis zur vollständigen Verkokung des Rückstandes ohne Thermometer über und bestimmt durch Wiederwägung der Vorlage das Gesamtgewicht des überdestillirten schweren Oeles. Alsdann erfolgt in diesem die Bestimmung des Paraffingehaltes in der nachstehend beschriebenen Weise. (Aus dem Paraffingehalte des Schwerödestillats wird durch Umrechnung der Paraffingehalt in den 100 g des zur Untersuchung verwendeten Rohpetroleums erhalten. Enthält das untersuchte Oel mehr als 8 Gewichtsprocente Paraffin, so ist es nach den zollamtlichen Vorschriften nicht als Rohöl, sondern als Schmieröl zu verzollen.)

Man löst 5—10 g des zu prüfenden Oeles bei Zimmerwärme in einem Gemisch von 1 Theil absolutem Alkohol und 1 Theil Schwefeläther bis zur klaren Lösung auf, fügt alsdann unter beständiger Abkühlung bis auf —20° C. gerade so viel des Gemisches von Alkohol und Aether zu, bis eben alle öligen Theile bei den genannten Kältegraden gelöst erscheinen und nur Paraffinflocken sichtbar sind. Letztere werden dann auf einem durch Kältemischung von Viehsalz und Eis (—21°) gekühlten Trichter (siehe Fig. 6) von der ätherisch-alkoholischen Lösung durch Filtration unter Absaugen befreit, von etwa noch anhaftendem Oel durch Waschen mit entsprechend stark gekühltem Alkohol-Aether gereinigt und dann mit heissem Benzin in eine tarirte Glasschale gespült. Nach vorsichtigem Verdampfen des Benzins auf dem Wasserbade, welches schliess-

lich stark zum Kochen erhitzt wird, wird die Schale sorgfältig aussen abgetrocknet. Alsdann ist der Rückstand im Trockenschrank  $\frac{1}{4}$  Stunde bei  $105^{\circ}$  zu erhitzen und nach weiterhin erfolgter Abkühlung im Exsikator zu wägen.

Auf sorgfältige Auswaschung des Niederschlages bis eben zu dem Punkte, wo etwa 5 ccm des Filtrats nach dem Verdampfen des Alkohol-Aethers keinen bezw. einen bei Zimmerwärme festen Rückstand geben, ist zu achten.

Liegen feste Paraffinmassen zur Prüfung vor, so wägt man 0,5—1,0 g ab und löst in 10—20 ccm Alkohol-Aether (siehe a. S. 29).

Zu den gefundenen Paraffinmengen addirt man in Rücksicht auf die geringe Löslichkeit des Paraffins im Alkohol-Aether 0,2% bei völlig flüssigen Oelen, 0,4% bei solchen Oelen, die schon bei Zimmerwärme ( $+ 15^{\circ}$  C.) Abscheidungen zeigen, und 1% bei festen Massen.

Das Verfahren zeigt die im Destillat wirklich vorhandenen Paraffingehalte bei Berücksichtigung vorstehend angeführter Kautelen nur insoweit an, als härtere zur Kerzenfabrikation geeignete Paraffine in Frage kommen. Weichere, erheblich unter  $50^{\circ}$  C. schmelzende Paraffine werden nicht völlig ausgefällt, sondern bleiben bei  $- 20^{\circ}$  in erheblichen Mengen in alkoholisch-ätherischer Lösung. Bei der

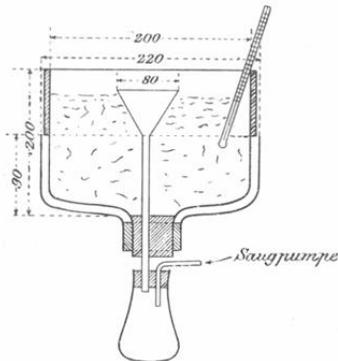
Destillation des Rohöls, wie sie übrigens nur für dunkle Oele nach obiger Vorschrift nöthig ist, wird auch ein geringer Theil (bei 5% Paraffin können dies z. B. 0,5% sein) zersetzt und im Destillat nicht wiedergefunden. Diese Fehlerquelle macht sich um so mehr bemerkbar, je höher der Paraffingehalt des Rohöls ist.

**VIII. Verdampfungswärme von Erdölfractionen.** Die Bestimmung dieser Konstante wird für die Einrichtung des Destillationsbetriebs, insbesondere für die Kenntniss des zur Verdampfung der Erdölfractionen gebrauchten Wärmequantums, der zur Kühlung der Destillatdämpfe erforderlichen Wassermengen etc. unter Umständen nöthig.

v. Syniewski benutzt den nebenan skizzirten Apparat (Fig. 7) zur Bestimmung der genannten Konstante.

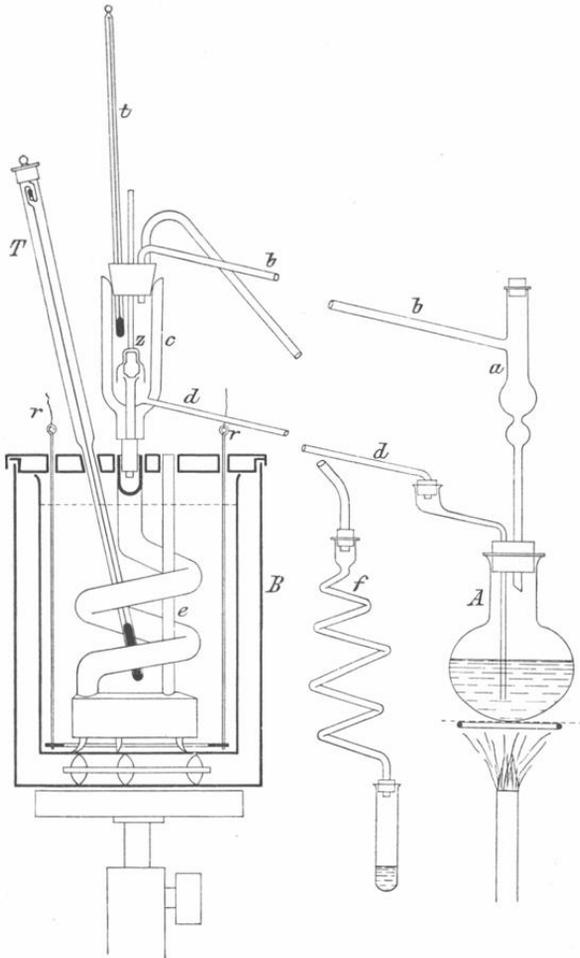
Die im Destillationskolben *A* entwickelten Dämpfe gelangen durch *ab* nach dem Raum *c* und von dort unter dem Glockenstopfen *z* hinweg nach dem Kalorimeter *B*, bezw. der in das Wasser des Kalori-

Fig. 6.



meters eingetauchten Glasschlange, in welcher sie verdichtet werden. Vor dem Eintritt der Dämpfe in das Kalorimeter hält man jedoch den Zutritt zu demselben durch den Stopfen *z* so lange geschlossen, bis sich

Fig. 7.



in *c* keine Dämpfe mehr verdichten. Der Rückfluss der verdichteten Dämpfe geschieht durch Rohr *d*. Sobald durch *c* nur noch unverdichtete Dämpfe streichen, lässt man die Dämpfe unter Anschluss der Kühlvorrichtung *f* so lange noch durch *c* streichen, bis eine bestimmte Anfangstemperatur erreicht ist. Dann lässt man sie unter Lüftung von *z* in das

Schlangenrohr des Kalorimeters treten, wo sie durch 1150 g Wasser verdichtet werden. Die Temperaturerhöhung des Wassers wird durch Thermometer  $T$ , die Temperatur der Dämpfe durch  $t$  gemessen. Man lässt die Dämpfe aus  $A$  so lange in das Kalorimeter übergehen, bis die Temperatur in  $c$  um  $20^{\circ}$  steigt, so dass man also die in Intervallen von  $20^{\circ}$  übergehenden Fraktionen prüft. Dann wird der Zutritt zum Kalorimeter mittels  $z$  verschlossen, der ganze Destillationsapparat vom Kalorimeter entfernt und die Menge der überdestillirten Fraktion durch Wägung des Schlangenrohres ermittelt. Man giebt in den Destillationskolben zu Anfang des Versuchs 40 ccm der zu prüfenden Fraktion; die überdestillirten Fraktionen werden nach erfolgter Wägung und Messung der Temperatur des Kalorimeters für die Bestimmung der spezifischen Wärme reservirt.

## B. Benzin.

Unter „Benzin“ versteht man in der Erdölindustrie im Allgemeinen die bis  $150^{\circ}$  C. siedenden Theile des Rohpetroleums. Das „Rohbenzin“, wie es beim ersten Uebertreiben der Benzinfraktionen des Rohpetroleums gewonnen wird, enthält gewöhnlich noch erhebliche Mengen mit übergrissener, über  $150^{\circ}$  C. siedender Theile, von denen es durch Redestillation befreit werden muss. Die Prüfung des Rohbenzins sowie des fertigen Benzins im Laboratorium hat sich daher auf eine Fraktionirung unter Benutzung einer vollständigen Dephlegmation zu erstrecken. Selbstredend ist die konventionelle obere Siedegrenze der Benzin- oder Naphtafraktion nicht für jede Fabrik bindend, wie auch in Wirklichkeit vielfach Abweichungen in den Siedegrenzen der Benzinfraktionen bei verschiedenen Fabriken vorkommen.

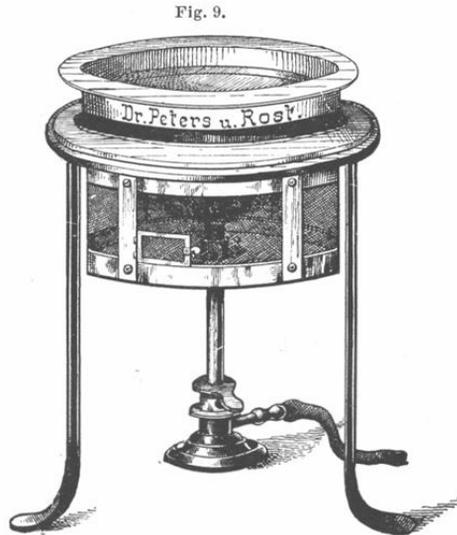
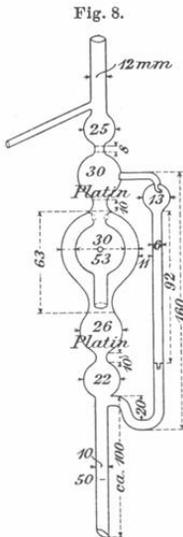
Es empfiehlt sich, die häufig ohne jede Einheitlichkeit benutzten Ausdrücke Petroleumäther, Ligroin, Gasoline u. s. w. durch die einheitliche Bezeichnung Benzin unter Angabe der Siedegrenzen zu ersetzen, oder für die genannten Produkte einheitliche Siedegrenzen zu vereinbaren.

**I. Specificisches Gewicht** ist mit amtlich geachteten Aräometern für leichte Mineralöle u. s. w. bei  $+15^{\circ}$  C. zu bestimmen (s. Petroleum S. 17 und Rohpetroleum S. 2). Ausdehnungskoeffizient s. S. 86.

**II. Einfache Verdampfungsprobe.** Das gewöhnliche, unter  $100^{\circ}$  siedende Benzin (spec. Gewicht 0,70—0,71) darf beim Verdunsten auf schwach erhitztem Wasserbade im Uhrglas keinen Rückstand hinterlassen. Auf Papier darf es beim Verdunsten keinen Fettfleck hinterlassen. Geben beide vorstehende Proben ein negatives Ergebnis, so ist die Gegenwart von schweren Oelen ausgeschlossen.

### III. Fraktionirte Destillation.

a) *Fabrikskontrolldestillation für Rohbenzin.* Bei Ausführung der fraktionirten Destillation des Benzins hat sich nach Singer<sup>1)</sup> ein Dephlegmator von nebenstehender Form (Fig. 8) bewährt, welcher eine Kombination der Principien des Dephlegmatoren von Gans und Glinsky-Le Bel für Benzindestillation darstellt. Dieser Dephlegmator wird auf das 100 bzw. 200 ccm fassende Destillationkölbchen aufgesetzt. Ein Thermometer wird so eingefügt, dass die Quecksilberkugel mit dem Abzugsrohr für die Dämpfe abschliesst. Dann werden unter Anfügung eines Wasserkühlers auf dem nebenan skizzirten Sicherheitssandbad (siehe Fig. 9



und 9a — Fig. 9a zeigt im Vertikalschnitt eine Sandbadschale mit halbkugelförmiger Vertiefung in der Mitte zur Aufnahme von Rundkolben) die bis 50—100—120—150° siedenden Destillate bestimmt. Bei sehr genauen Versuchen ist eine nochmalige Destillation, sog. Redestillation erforderlich.

Fig. 9a.



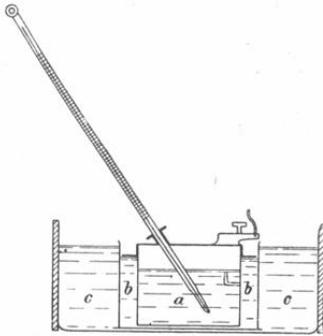
b) *Fraktionirte Destillation für zollamtliche Zwecke.* Diese Untersuchung wird nach dem auf S. 6 beschriebenen Verfahren ausgeführt. Die zollamtliche Klassificirung des Materials ist S. 7 beschrieben. Der Umstand, dass als Benzin noch ein Material zugelassen ist, welches bis 10% über 150° C. siedende Theile enthält, beweist, dass auch Rohbenzin als „Benzin“ behandelt wird.

<sup>1)</sup> Chem. Revue 1897, S. 109.

**IV. Entflammbarkeit.** Das Petroleumbenzin entflammt, soweit es sich nicht um ungewöhnlich hoch (100—150°) siedendes Oel handelt, bei Annäherung einer Zündflamme bedeutend unter 0°. Zur Bestimmung der Entflammbarkeit bedient man sich des Abel'schen Petroleumgefäßes nebst Zündvorrichtung in nebenan skizzirter Anordnung (Fig. 10).

Das mit Deckel versehene Gefäß *a* des Abel'schen Petroleumprobers wird in einen cylindrischen, mit Alkohol gefüllten Blechtopf *b* von etwa 6 cm Höhe und 9 cm Weite gestellt, dieser wird in einen 7 cm hohen und 16 bis 17 cm weiten, gleichfalls mit Alkohol (aus Rückständen abdestillirt) gefüllten emaillirten Eisentopf *c* abgekühlt. Letzterer ist mit einem Filzmantel umwickelt. Das zu prüfende Benzin wird in den Abel'schen Prober bis zur üblichen Füllmarke aufgefüllt, worauf durch Einfüllen von fester Kohlensäure in die Gefäße *b* und *c* je nach

Fig. 10.



Bedarf eine mehr oder weniger starke Abkühlung (bis zu  $-60^{\circ}$  C.) des zu prüfenden Benzins herbeigeführt wird. Der ganze Apparat wird zur Abhaltung der Wärme mit Handtüchern umwickelt.

Da durch die sehr starke Abkühlung das Petroleum des Zündflämmchens erstarrt und letzteres daher leicht erlischt, so wird die Zündvorrichtung erst kurz vor dem ersten Eintauchen des Zündflämmchens eingesetzt, um Einfrieren des Petroleums während der Versuche zu verhüten. Auch der Federwerkmechanismus, welcher das Ein-

ttauchen des Zündflämmchens bewirkt, funktionirt bei der starken Abkühlung nur mangelhaft und muss öfters durch Andrehen des auf dem Deckel sitzenden Aufzugsknopfs während des Versuchs unterstützt werden. Im Uebrigen geschieht das Proben auf Entflammbarkeit von  $\frac{1}{2}$  Grad zu  $\frac{1}{2}$  Grad in gleicher Weise wie bei der Petroleumprüfung im Abel'schen Petroleumprober. Zur Vornahme der Prüfungen wird der Petroleumprober aus dem Kältebade herausgenommen und mit einem Handtuch umwickelt. So ist vermieden, dass die aus *c* fortwährend entweichende Kohlensäure die Zündflamme zum Verlöschen bringt. Die Prüfung geschieht von halb Grad zu halb Grad und beginnt bei  $-50$  oder  $-60^{\circ}$ .

**V. Prüfung auf aromatische Kohlenwasserstoffe<sup>1)</sup>.** Diese Prüfung bezweckt, die Gegenwart von Steinkohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol etc.) festzustellen.

<sup>1)</sup> Vgl. auch Bd. II, S. 737.

a) **Qualitativer Nachweis.** Je eine kleine Messerspitze fein zerstoßenen, von anorganischen Stoffen freien Asphalts, welcher durch längeres Auswaschen mit Petroleumbenzin vom specifischen Gewicht 0,70—0,71 von seinen leicht löslichen Theilen befreit ist, wird auf einem kleinen Filter mit dem zu prüfenden Benzin übergossen. Ist das ablaufende, in einem Reagensglas aufgefangene Benzin farblos, so kann es als frei von Benzolzusätzen etc. angesehen werden; läuft es gelb oder braun gefärbt durch, so ist die Anwesenheit von Benzol anzunehmen. Die Probe beruht auf dem Lösungsvermögen des Benzols für Asphalt. 5—10% Benzol können auf vorstehende Weise noch im Petroleumbenzin nachgewiesen werden.

b) **Quantitativer Nachweis nach Krämer und Böttcher<sup>1)</sup>.** Dieser Nachweis gründet sich auf die Absorption der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,84 bei 15° C., bereitet durch Mischung von 80 Vol. concentrirter und 20 Vol. rauchender Schwefelsäure.

Der Apparat, dessen man sich bedient, besteht aus einem starkwandigen Kölbchen von etwa 75 ccm Inhalt, an welches eine Röhre von etwa 50 cm Länge angeschmolzen ist. Letztere ist kalibriert und in  $\frac{1}{10}$  ccm getheilt. Die Theilung beginnt gleich oberhalb des Kölbchens und umfasst 50 ccm. Die Ausführung des Versuches ist eine sehr einfache. 25 ccm des Petroleums werden aus einer Bürette in das Kölbchen eingemessen und 25 ccm Schwefelsäure dazu gegeben. Dann schüttelt man beides eine Viertelstunde lang kräftig durch und lässt absetzen. Nach Verlauf von 30 Minuten füllt man das Kölbchen mit concentrirter Schwefelsäure so weit auf, dass die obere Oelschicht in die Röhre gedrängt wird, und liest dann nach einer Stunde ab. Letzteres muss man so lange wiederholen, bis keine Zunahme der indifferenten Kohlenwasserstoffe mehr zu bemerken ist. Aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen und jetzigen Volumen erhält man durch einfache Rechnung die Volumenprocentzahlen der differenten Kohlenwasserstoffe.

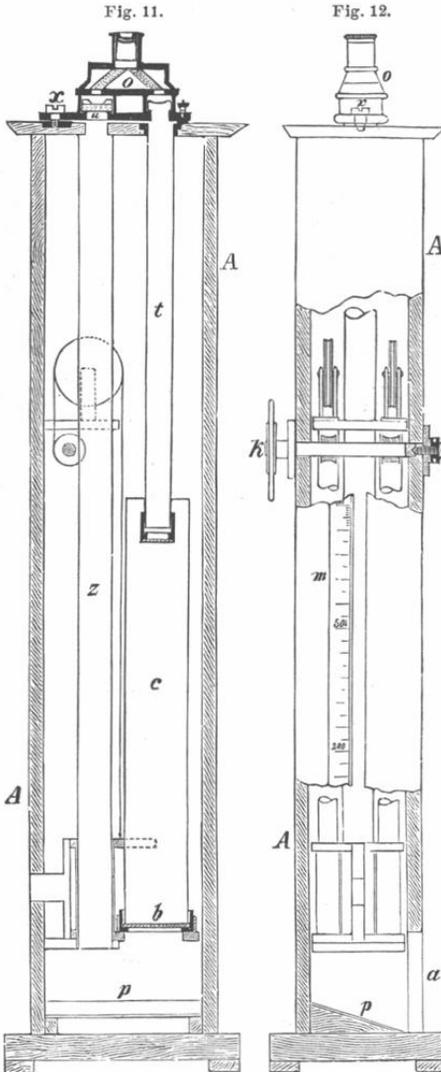
**VI. Raffinationsgrad.** Ein Rohbenzin kann schwach gelblich gefärbt sein, ein fertiges Benzin muss absolut farblos sein und darf weder beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure eine Färbung der Säure veranlassen noch beim Kochen mit Wasser irgend welche sauren Bestandtheile oder sonstige Verunreinigungen an letzteres abgeben.

**VII. Löslichkeit in absolutem Alkohol.** Die Benzinfraktionen der Erdöle sind in absolutem Alkohol in allen Verhältnissen löslich.

<sup>1)</sup> Verhandl. des Vereins für Gewerbefleiß 1887, S. 564.

### C. Leuchtpetroleum.

**I. Aeussere Erscheinungen.** Ein gutes Leuchtpetroleum soll vollständig klar, durchsichtig und höchstens schwach gelblich gefärbt sein. Auf den Petroleummärkten wird das Petroleum auch nach der Farbe behandelt. Die zu diesem Zweck benutzten Kolorimeter von Stammer, Schmidt und Haensch und Wilson-Ludolph gestatten die Ermittlung von bestimmten Normalzahlen, welche die Farbe des Petroleums in einer bestimmten Schichtendicke charakterisieren. Bei den erstgenannten beiden Apparaten wird diejenige Schichtendicke ermittelt, bei welcher das Petroleum gleich gefärbt erscheint wie eine Normalglasplatte von bestimmter Dicke und Färbung, bei dem Ludolph'schen Kolorimeter wird die Farbe ein und derselben Schicht des zu prüfenden Petroleums mit verschiedenen Farbglastypen verglichen.



So ergibt z. B. die Ablesung am Stammer'schen Erdölkolorimeter folgende Schichtenhöhen für die üblichen Handelsmarken:

Standard white . . . . .	50 mm
Prime . . . . .	86,5 -
Superfine . . . . .	199,5 -
Water white . . . . .	300—320 -

Die Konstruktion des von Schmidt und Haensch, Berlin, gebauten und in Baku viel benutzten Kolorimeters ergibt sich aus Fig. 11 und 12. *z* ist das feststehende Rohr, welches oben mit Farbglasplatte versehen ist, *c* ist ein verschiebbarer, mit dem zu prüfenden Petroleum beschickter

Cylinder, in welchen die Röhre  $t$  je nach dem Stand des Cylinders  $c$  verschieden hoch eintaucht. Durch Oeffnungen im Boden von  $z$  und  $c$  gelangt das Licht über Spiegel  $p$  durch zwei Prismen nach Okular  $O$ . Die Schichtenhöhe des Petroleums, gemessen an der Theilung  $m$ , wird so lange variirt, bis Uebereinstimmung der Farbe in beiden Röhren eintritt. Die Vorschriften für die Benutzung des Apparates werden vom Verfertiger des Instruments auf Wunsch mitgeliefert.

**II. Specificsches Gewicht.** Das specificsches Gewicht wird zweckmässig, wenn genügende Mengen Material zur Verfügung stehen, mit den von der Kaiserlichen Normalaichungskommission geaichteten Aräometern, anderenfalls mittels Pyknometer etc. (siehe Rohpetroleum S. 2) ermittelt. Das Gewicht ist bei  $+15^{\circ}$  C. anzugeben und auf Wasser von  $4^{\circ}$  C. zu beziehen, entsprechend der Theilung der amtlich geaichten Aräometer. Ausdehnungskoeffizienten s. S. 63 u. 86.

Bei Bestimmung des specificsches Gewichtes sind zur Umrechnung der bei jeweiliger Temperatur beobachteten Zahlen auf die bei Normaltemperatur ( $15^{\circ}$ ) geltenden folgende von Dr. J. Mendelejew festgestellten Gewichtskorrekturen in Anwendung zu bringen:

Für spec. Gewichte	Korr. pro $1^{\circ}$ Wärme	Für spec. Gewichte	Korr. pro $1^{\circ}$ Wärme
Von 0,700 bis 0,720	0,000 820	Von 0,860 bis 0,865	0,000 700
- 0,720 - 0,740	0,000 810	- 0,865 - 0,870	0,000 692
- 0,740 - 0,760	0,000 800	- 0,870 - 0,875	0,000 685
- 0,760 - 0,780	0,000 790	- 0,875 - 0,880	0,000 677
- 0,780 - 0,800	0,000 780	- 0,880 - 0,885	0,000 670
- 0,800 - 0,810	0,000 770	- 0,885 - 0,890	0,000 660
- 0,810 - 0,820	0,000 760	- 0,890 - 0,895	0,000 650
- 0,820 - 0,830	0,000 750	- 0,895 - 0,900	0,000 640
- 0,830 - 0,840	0,000 740	- 0,900 - 0,905	0,000 630
- 0,840 - 0,850	0,000 720	- 0,905 - 0,910	0,000 620
- 0,850 - 0,860	0,000 710	- 0,910 - 0,920	0,000 600

**III. Viskosität und Erstarrungspunkt.** Ein gutes Petroleum soll im Engler'schen Apparat (s. S. 42) nicht mehr als 1,1 Flüssigkeitsgrad bei  $20^{\circ}$  C. zeigen, damit es leicht in den Docht fliesst. Petroleum, welches im Freien benutzt wird und daher der Einwirkung der Kälte ausgesetzt sein kann, soll auch bei tiefen Temperaturen flüssig sein und der Dochtmündung bequem zufließen. Aus diesem Grunde wird von vielen Konsumenten verlangt, dass das Petroleum noch bei bestimmten Kältegraden, z. B.  $-10^{\circ}$ , klarflüssig bleibt.

Zur Ausführung dieser Prüfung bedient man sich des S. 50 unter „Schmiermittel“ beschriebenen Apparates, mittels dessen man nach Anstellung eines Vorversuchs die zu prüfenden Proben je eine Stunde lang

auf die in Frage kommende Temperatur unter Vermeidung von Bewegung abkühlt.

Amerikanisches Petroleum zeigt, wenn es nicht sorgfältig destillirt wurde, schon bei  $-10^{\circ}$  krystallinische Paraffinausscheidungen, während russisches Petroleum stets noch bei  $-20^{\circ}$  klar bleibt.

**IV. Flammpunkt.** Die Ermittlung des Flammpunktes dient zur Kennzeichnung der Feuergefährlichkeit eines Leuchtpetroleums. Die früher benutzten offenen Prober sind der verschiedenen ihnen anhaftenden Fehlerquellen wegen (S. 56 bis 61) durch die geschlossenen Prober ersetzt worden. Der in Deutschland zur Bestimmung des Flammpunktes des Leuchtpetroleums dienende officiële Abel'sche Petroleumprober setzt sich zusammen aus einem Wasserbad, welches die langsame und gleichmässige Erwärmung bewirkt, aus einem Gefäss zur Aufnahme des zu untersuchenden Petroleums und aus dem Verschlussdeckel, welcher ein in das Petroleum hineinragendes Thermometer und die Zündvorrichtung trägt. Letztere wird durch ein besonderes Triebwerk in Bewegung gesetzt.

Der Wasserbehälter *W* (vergl. Fig. 13) ruht mit seinem vorstehenden Rande auf dem cylindrischen Metallmantel *U*, der an dem eisernen Dreifuss *F* befestigt ist. Der Deckel des Wasserbehälters *W* trägt Fülltrichter und Ablaufrohr, sowie eine Hülse zur Aufnahme eines Thermometers  $t_p$ , das zur Bestimmung der Temperatur des Wasserbades dient.

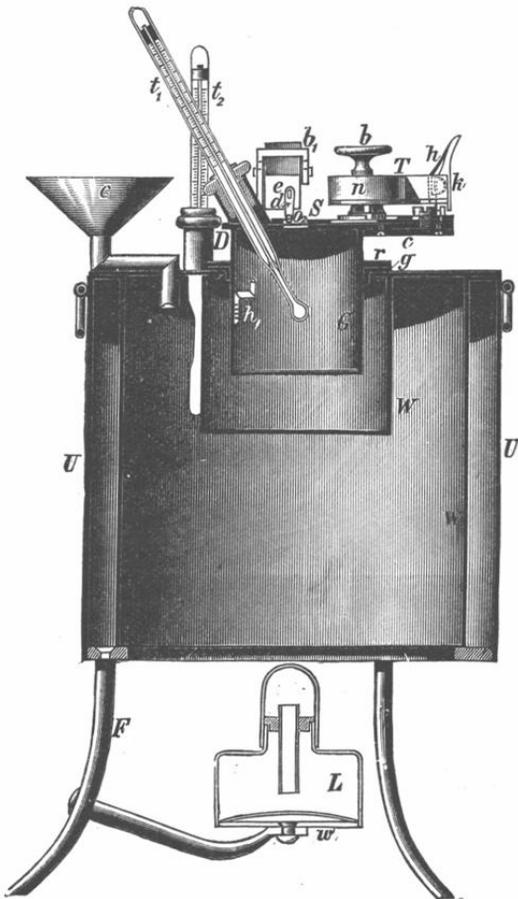
In die Mitte des Wasserbehälters *W* ist ein Kupfergefäss eingelöthet, welches einen von Wasser umgebenen Hohlraum bildet und einen mit einem Hartgummiring bekleideten Rand besitzt. In diesen wird ein innen verzinntes Gefäss von Messing, nachdem es bis zur Marke  $h_1$  mit dem zu untersuchenden Petroleum gefüllt ist, eingesenkt. Mittelst eines an dem Gefäss befestigten flachen Randes ruht dasselbe auf dem Hartgummiring. Der das Petroleumgefäss verschliessende Deckel trägt ausser dem schräge eingesetzten Thermometer  $t_1$ , welches in das Petroleum hineinragt, den auf dem Deckel flach aufliegenden Schieber *S*, welcher durch das Triebwerk *T* in bestimmtem Tempo bewegt werden kann. Sowohl der Deckel als auch der Schieber sind mit entsprechenden Durchbrechungen versehen, welche in der einen Endlage des Schiebers verdeckt, in der anderen geöffnet sind.

Durch die Bewegung des Schiebers wird ein kleines, um eine horizontale Ache drehbares Lämpchen derart geneigt, dass es bei völliger Öffnung der Durchbrechungen der Deckelplatte mit der eine kleine Zündflamme tragenden Dochthülse *d* durch die grösste Durchbrechung hindurch in den mit Luft und Petroleumdämpfen gefüllten oberen Theil des Petroleumgefässes hineintaucht.

Dem Apparat wird vom Verfertiger<sup>1)</sup> die amtliche Anweisung zur Benutzung des Apparats nebst Prüfungsbescheinigung beigegeben.

Für Petroleumsorten, welche über 50° entflammen, muss höher erhitztes, ev. siedendes Wasser als Bad benutzt werden. Bei Oelen mit einer zwischen 60 und 80° liegenden Entflammungstemperatur wird der

Fig. 13.



Luftraum zwischen Wasserbad und Petroleumbehälter mit einem Mineralmaschinenöl gefüllt. Das Wasserbad wird alsdann etwa 15° über den voraussichtlichen, durch einen Vorversuch annähernd ermittelten Flammpunkt des Petroleums gebracht. In Russland ist nach Verordnung des

<sup>1)</sup> Sommer und Runge, Berlin, Wilhelmstr. 142.

Finanzministeriums vom März 1897 für sämtliche aus dem Baku- oder Batumgebiet versandten Petroleumsorten mit unter  $85^{\circ}$  liegendem Flammpunkt der Abel'sche, für höher entflammbare Petroleumsorten der Pensky-Martens'sche Prober zur Prüfung vorgeschrieben.

In Deutschland war bisher Mindesttest nach Abel  $21^{\circ}$  C. für Leuchtpetroleum, jedoch wird eine wesentliche Erhöhung derselben mit Recht angestrebt. Es ist übrigens nicht, wie vielfach angenommen wird, zu schliessen, dass die im Abel'schen Prober verhältnissmässig niedrig z. B. bei  $21^{\circ}$ , entflammbaren Oele unter anderen Verhältnissen, z. B. ausgeschüttet auf einem Stoff etc., bei Näherung einer Flamme ganz so leicht brennen als im geschlossenen Abel-Prober. In letzterem sind die Bedingungen für das Entflammen beim Nähern einer Zündflamme bedeutend günstiger als bei offener Ausbreitung des Petroleum, wie ja auch in den offenen Probern das Petroleum wesentlich höher entflammt als im geschlossenen Apparat. Schliesslich ist, abgesehen von vorstehender Thatsache, zu berücksichtigen, dass der eigentliche Brennpunkt ohnehin noch mehrere Grade höher liegt als der im Abel'schen oder offenen Prober bestimmte Flammpunkt.

**V. Brennpunkt.** Die Bestimmung des Brennpunktes, d. i. derjenigen Temperatur, bei welcher auf Annäherung einer Zündflamme an das Petroleum dessen Oberfläche kontinuierlich brennt, kann im offenen Abel'schen Prober erfolgen. Zu diesem Zweck arbeitet man entweder von vornherein mit offenem Gefäss, indem man ein an einem Stativ befestigtes Thermometer in das Petroleum eintaucht und von Grad zu Grad ein Zündflämmchen der Oberfläche auf 1—2 Sekunden nähert, ohne letztere zu berühren, oder man nimmt den Deckel des Abel'schen Probers unmittelbar nach Eintritt des Entflammens ab und prüft dann mit einem Löthrohrflämmchen weiter. Irgendwie längeres Verweilen des Zündflämmchens an der Oberfläche ist vor Beginn des Brennens sorgfältig zu vermeiden.

Sofern der Flammpunkt genügend hoch liegt, hat die Kenntniss des Brennpunktes sowohl beim Petroleum als auch bei den übrigen Mineralölen überhaupt wenig Interesse. Es empfiehlt sich daher, diese Bestimmung nur bei besonderen, die Feuergefährlichkeit betreffenden Fragen, z. B. bei auffällig niedrig liegendem Flammpunkt, zur Orientirung heranzuziehen.

**VI. Fraktionirte Destillation.** Diese Prüfung giebt den werthvollsten Aufschluss über die Zusammensetzung und die wirkliche Güte eines Leuchtpetroleum. Sie wird mit dem S. 5 beschriebenen gläsernen Engler'schen Destillirapparat ausgeführt. Ein noch brauchbares Leuchtpetroleum soll höchstens  $10\%$  unter  $150^{\circ}$  und höchstens  $15\%$  über  $300^{\circ}$  destillirende Theile, also mindestens  $75\%$  Herzfraktion ent-

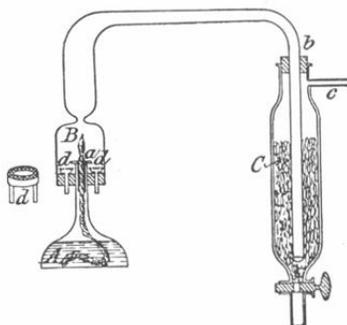
halten. Der Destillationsbeginn soll nicht unter  $110^{\circ}$  liegen. Je mehr über  $300^{\circ}$  siedende Theile vorhanden sind, um so schlechter brennt das Petroleum, insbesondere, wenn die Brennversuche auf längere Dauer ausgedehnt werden (s. auch S. 5 über Leuchtölfraktion).

**VII. Ermittlung des Schwefelgehaltes.** Seit der Verarbeitung des im Rohzustand stark schwefelhaltigen Ohiopetroleums auf Leuchtöl hat man bei der Untersuchung des Leuchtpetroleums auch das Augenmerk auf die Bestimmung des Schwefels gerichtet, da ein bemerkenswerther Schwefelgehalt leicht unangenehmen Geruch und Luftverschlechterung beim Brennen des Petroleums veranlassen kann.

Die Bestimmung des Schwefels nach Carius ist für die vorliegenden Zwecke ungeeignet, da selbst bei schlechten Petroleumsorten der Schwefelgehalt einige Zehntelprocente nicht übersteigen. Die zur genaueren Bestimmung nach Carius anzuwendenden Oel- und Salpetersäuremengen wären zu gross und würden eine Sprengung des zugeschmolzenen erhitzten Glasrohrs leicht bewirken.

Sehr gut bewährt hat sich für den vorliegenden Zweck das nachfolgende, in Anlehnung an Allen's Vorschlag von Heussler, Kissling und Engler bearbeitete Verfahren, welches auch in ähnlicher Form zur Schwefelbestimmung im Leuchtgas benutzt wird. Das hier beschriebene Verfahren entspricht dem von Engler<sup>1)</sup> modificirten; es beruht auf der Verbrennung des Petroleums auf kleiner Lampe, Absaugen der Verbrennungsgase und Absorption derselben durch eine Lösung von Brom in Kalilauge oder Kaliumkarbonat, Fällung und Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure als Baryumsulfat. In nebenstehender Fig. 14 ist *A* ein kleiner Petroleumbehälter mit Docht und Dochtöhse *a*, *B* ein Lampencylinder, der sich in einer angeschmolzenen Röhre *b* bis zum Boden des Absorptionsbehälters *C* fortsetzt. Letzterer ist mit ausge siebten, etwa erbsengrossen Glasstückchen oder mit entsprechenden Stückchen eines Glasstabes gefüllt, hat oben am Halse ein mit Aspirator zu verbindendes Saugrohr *c* und endigt unten steil trichterartig in einen Hahnansatz; das Lampencylinderrohr sitzt luftdicht mittels Korkstopfens in *C*. Lampencylinder *B* ist auf den Hals von *A* mittels Korks aufgesetzt, in welchem letzterem die Metallkapsel *d* so befestigt ist, dass die

Fig. 14.



<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1896, S. 197.

durch die beiden Röhrchen eingesaugte Luft sich in dem ringförmigen Raum derselben verbreitet und durch das oben aufgelegte Drahtnetz oder durchlochte Metallsieb gleichmässig vertheilt zur Flamme tritt. Der kleine Petroleumbehälter fasst ca. 100 ccm Oel und hat absichtlich breiten Querschnitt erhalten, damit während des Brennens das Niveau des Oeles nicht zu sehr wechselt und gleichmässiges Brennen stattfindet. Der Abstand des Flämmchens vom Boden beträgt 9 cm.

Als Absorptionsflüssigkeit dient eine 5 proc. Pottaschelösung, die bis zur schwachen Gelbfärbung mit Brom versetzt und durch mehrtägiges Stehen oder mehrstündiges Durchleiten von Luft vollständig entfärbt wurde. Eine solche Lösung absorhirt und oxydirt die schweflige Säure der Verbrennungsgase ausgezeichnet, ist leicht vollkommen schwefelfrei zu erhalten und bietet nicht mehr die Gefahr, durch Bildung von Bromdämpfen Kautschuk etc. anzugreifen. Ausserdem ist allerdings auch noch der Apparat so eingerichtet, dass die Gase vor ihrer Absorption nur mit Glas in Berührung kommen. 20 ccm der Flüssigkeit genügen zur Beschickung des Absorptionsglases. Die Arbeit mit dem Apparate ist sehr einfach: Man füllt den Behälter mit dem Oel, wägt, entzündet den Docht, setzt den Cylinder über und aspirirt die Luft gerade so rasch hindurch, dass das Oelflämmchen, ohne zu russen, brennt. Zu heftiges Saugen muss vermieden werden, damit nicht Absorptionsflüssigkeit mit fortgerissen wird. Der Sicherheit halber kann zwischen Absorptionsglas und Aspirator noch ein leeres Fläschchen eingeschaltet werden. Da in den Laboratoriumsräumen die Luft schon oft schwefelhaltig ist, zumal wenn man Gas brennt, so verbindet man die beiden Zuleitungsröhrchen bei *d* mittels eines T-Röhrchens mit einer Luftzuleitungsröhre, die mit dem Freien communicirt, so dass nur reine Luft eingeführt wird. Ist die Luft des betreffenden Raumes rein, so kann der Kork mit der Kapsel *d* etc. fortgelassen werden. Man stülpt dann den Cylinder offen über das Flämmchen, so dass die Luft ungehindert direkt eintreten kann. Binnen etwa 5 Stunden, wobei eine besondere Aufsicht unnöthig ist, verbrennen 10—12 g Oel, eine genügende Menge für alle Petrole, die nicht einen abnorm niedrigen Schwefelgehalt aufweisen. Nach beendigtem Versuch wird der Oelbehälter zurückgewogen, dadurch der Oelverbrauch bestimmt und die Flüssigkeit aus dem Absorptionsgefäss durch Oeffnen des Hahns abgelassen, zum Ausspülen wieder ca. 20 ccm Wasser eingegeben, Luft durchgesaugt und wieder abgelassen, welche Operation noch ein- oder zweimal wiederholt wird. Man erhält so zusammen höchstens 100 ccm Flüssigkeit, die nur ca. 1 g Kalisalz enthält. In dieser wird man die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise als Baryumsulfat bestimmen. Es kann nun sofort wieder frische Absorptionsflüssigkeit eingesaugt und eine neue Bestimmung ausgeführt

werden. Dabei ist es nicht nöthig, die Cylinderröhre *Bb* aus dem Gefäße *C* herauszunehmen.

F. Fischer<sup>1)</sup> hat ein dem obigen Verfahren ähnliches zur Schwefelbestimmung in Solaröl etc. vorgeschlagen, bei dem die Verbrennungsgase in einem schräg auf der Lampe ruhenden Allihn'schen Kühler ohne Benutzung einer Luftsaugvorrichtung abgekühlt werden. Die gebildete schwefelige Säure und Schwefelsäure lösen sich in dem aus den Verbrennungsgasen niedergeschlagenen Wasser und sollen, ev. nach Oxidation durch Wasserstoffsuperoxyd, titrimetrisch bestimmt werden.

Ein gutes Leuchtpetroleum soll nicht über 0,02 % Schwefel enthalten. Die von Engler u. a. vor einigen Jahren geprüften Leuchtpetroleumsorten, auch solche aus Ohio petroleum, welches jetzt recht vollkommen entschwefelt wird, entsprachen diesen Bedingungen.

**VIII. Raffinationsprobe.** Ein gut raffiniertes Petroleum darf mit Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,53 geschüttelt, die Säure höchstens sehr schwach gelblich färben. In neutralisirtem Alkohol-Aether gelöst, muss das Petroleum (10 ccm) bei Gegenwart von Phenolphthalein auf Zusatz der ersten Tropfen  $\frac{1}{10}$  alkoholischer Natronlauge sofort Rothfärbung geben. Bei mehrtägigem Stehen muss das Petroleum völlig klar bleiben.

Die von einigen Seiten zur Prüfung des Raffinationsgrades vorgeschlagenen Laugenproben haben noch nicht die allgemeine Anerkennung der sachverständigen Techniker der Petroleumindustrie erworben. Auch Referent hat keine befriedigenden Ergebnisse mit diesen Proben erhalten. Von einer Beschreibung der Laugenproben soll daher an dieser Stelle Abstand genommen werden.

**IX. Brennprobe und Leuchtwertbestimmung.** Wenn man auch im Allgemeinen aus dem Ergebniss der Destillationsprobe und der sonstigen im Vorstehenden angeführten Prüfungen zu einer brauchbaren Beurtheilung des Brennwerthes eines Leuchtpetroleum gelangt, so ist in manchen Fällen, insbesondere bei vergleichenden technischen Untersuchungen von Petroleumsorten verschiedener Herstellung bei gleicher Provenienz und gleicher oder ähnlicher Herstellung bei verschiedener Provenienz, sowie insbesondere bei Streitfällen über die Brennfähigkeit eines Leuchtöls die Anstellung direkter Brennversuche und Leuchtkraftbestimmungen nicht zu umgehen.

Man stellt diese Versuche zweckmässig auf einem Bunsen'schen Photometer mit Lummer-Brodhun'scher Prismenablesung<sup>2)</sup> an, wie solches von der Vereinigung der Gas- und Wasserfachmänner Deutsch-

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1897, S. 302.

2) Abbildung und Beschreibung Bd. II, S. 639.

lands officiell zur Prüfung des Leuchtgases vorgeschrieben ist. Für die Ausführung der Petroleumprüfungen ist Folgendes zu beachten:<sup>1)</sup>

1. Je nach der Konstruktion der Lampe, auf welcher man das Petroleum zur Bestimmung der Leuchtkraft brennt, kann die Leuchtkraft und Brennfähigkeit des Materials verschiedenartig beurtheilt werden. Insbesondere beeinflussen Art der Luftzuführung, Höhe der Cylindereinschnürung über dem Brennerrand und sonstige Cylinderform, die Art des Doctes etc. in mehr oder weniger erheblichem Maasse das Ergebniss. Man muss daher thunlichst beim Brennversuch die für die praktische Benutzung des zu prüfenden Petroleums in Frage kommende Lampenkonstruktion wählen, insbesondere aber bei vergleichenden Bestimmungen die zu prüfenden Petroleumsorten stets auf der gleichen Lampenart brennen.

2. Einige Petroleumsorten, insbesondere das russische Nobelpetroleum, bedürfen zur vollen Entfaltung ihres Brennwerthes zu Anfang des Brennens der Einstellung einer niederen Flammenhöhe (in den ersten 5 Minuten Höhe der Flamme etwa bis zur Einschnürung des Cylinders, dann langsames Höherstellen bis zur grösstmöglichen Höhe, d. h. bis bei weiterem Höherstellen Zucken der Flamme oder Russen beginnt.) Hierauf ist zu achten, da sonst leicht Russen eintritt, und es ist mit den Messungen der Lichtstärke erst nach Einstellung der vollen Flammenhöhe und mehrstündigem Brennen (2 oder 3 Stunden) zu beginnen.

3. Die Brennversuche und Messung der Lichtstärke sowie des Petroleumverbrauchs sind thunlichst in mehreren Zeitabständen zu wiederholen und auf im Ganzen 10 Stunden auszudehnen, da die mangelhafte Brennfähigkeit mancher Petroleumsorten, insbesondere solcher mit hohem Gehalt an über 270° siedenden Theilen, sich gewöhnlich erst bei längerem Brennen zeigt. Die Lichtstärke nimmt bei derartig mangelhaften Petroleumsorten nach mehreren Stunden Brennens erheblich ab. Nach Vornahme der einzelnen Messungen empfiehlt es sich, die Flammenhöhe auf das ursprüngliche Höhenmaass wieder einzustellen.

4. Den Verbrauch an Petroleum stellt man durch Wägung des Petroleumbassins vor und nach Beendigung des Brennversuchs fest und beobachtet gleichzeitig die Höhe der verkohlten Dochtschicht. Beobachtungen über Entwicklung von Geruch durch das brennende Petroleum werden gleichfalls notirt.

5. Als Lichteinheit dient die Hefner-Alteneck-Amylacetatlampe<sup>2)</sup>,

<sup>1)</sup> S. a. Eger, „Die Destillationsprodukte des Erdöls in ihrer Verwendung als Leuchtöl“ u. Albrecht, Chem. Revue 1899, S. 81, 1898 S. 189, sowie Abschnitt „Lichtmessung“ S. 634, II. Band, Böckmann-Lunge.

<sup>2)</sup> II, 636.

deren Flamme bis zur vorgeschriebenen Höhe eingestellt wird. Der Arbeitsraum ist sorgfältig zu ventiliren, wenn die Lichtemission dieser Lampe nicht schwanken soll.

**X. Löslichkeit in absolutem Alkohol.** Das Leuchtpetroleum ist im doppelten Volumen abs. Alkohol, meist auch in noch geringeren Mengen Alkohol bei Zimmerwärme leicht löslich. Nach Aisinman<sup>1)</sup> lösen sich sogar sämtliche Erdölfractionen bis zum spec. Gewicht 0,835, d. i. fast die meisten Leuchtpetroleumsorten in jedem Verhältniss in abs. Alkohol.

### **D. Putzöle aus Rohpetroleum.**

Als Putzöle werden in der Regel entweder die etwa zwischen 100 und 150<sup>o</sup> oder die etwa zwischen 200 und 250<sup>o</sup> siedenden, in den werthvolleren Produkten (Leuchtöl, Schmieröl) nicht unterzubringenden Theile des Rohpetroleums benutzt, indessen finden Abweichungen von den angeführten Siedegrenzen nach oben und unten in einer nicht unerheblichen Zahl von Fällen statt. Unter den ersteren benzinartigen Produkten finden sich z. B. öfter Produkte, welche, wie das gewöhnliche Petroleumbenzin, schon bei 70<sup>o</sup> zu sieden beginnen. Entsprechend ihren Siedegrenzen sind die Putzöle entweder in allen Verhältnissen in abs. Alkohol oder nur im doppelten Volumen Alkohol löslich. Solche Produkte, welche der Schmierölgrenze nahe stehen, sind zum geringen Theil in 2 Vol. abs. Alkohol unlöslich.

Je nach den Bedürfnissen der einzelnen Betriebe, dem besonderen Verwendungszweck, werden verschiedene Anforderungen an den Grad der Feuergefährlichkeit, die Farbe etc. gestellt. Verfälschungen mit anderen Oelen kommen bei der Billigkeit der Putzöle kaum in Frage, und würden im Uebrigen, wie unter „Benzin“, „Schmieröl“ etc. beschrieben, gegebenenfalls nachzuweisen sein. Die specifischen Gewichte der Putzöle werden wie diejenigen der übrigen Petroleumprodukte mittelst amtlich geaichter Aräometer bestimmt. Die Flammpunkte werden, je nachdem leichter oder schwerer brennbare Produkte vorliegen, mit dem Abel'schen oder dem unter Schmieröl beschriebenen Pensky-Martens'schen Prober bestimmt. Etwaige andere, zur Identitätsprüfung, in Rücksicht auf bestimmte Lieferungsvorschriften oder Vorschriften für den Transport vorzunehmende Prüfungen werden gleichfalls nach den bei den übrigen Mineralölen üblichen Methoden ausgeführt. Hierher gehören Bestimmungen des Brennpunktes, des Flüssigkeitsgrades u. s. w.

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. 1895, Bd. 297, Heft 2 und Chem. Revue 1897, Heft 12 u. 13.

### E. Gasöle aus Rohpetroleum.

Die indirekt zur Beleuchtung dienenden Gasöle werden durch Zersetzung in glühenden Retorten auf Oelgas verarbeitet; sie sind nicht nur aus dem Rohpetroleum, sondern auch aus dem, letzteren verwandten Braunkohlentheer und Schieferöltheer zu gewinnen. Sie sind hell- bis braungelbe, sehr dünnflüssige Oele, welche auf der Grenze zwischen Leuchtpetroleum und Schmieröl stehen, also etwa zwischen 200 und 300° C. sieden. Im doppelten Volumen Alkohol sind sie meist zum grösseren Theil bei Zimmerwärme löslich. Die vereinzelter vorkommenden niedriger siedenden Gasöle sind wie Petroleum im doppelten Volumen Alkohol leicht löslich.

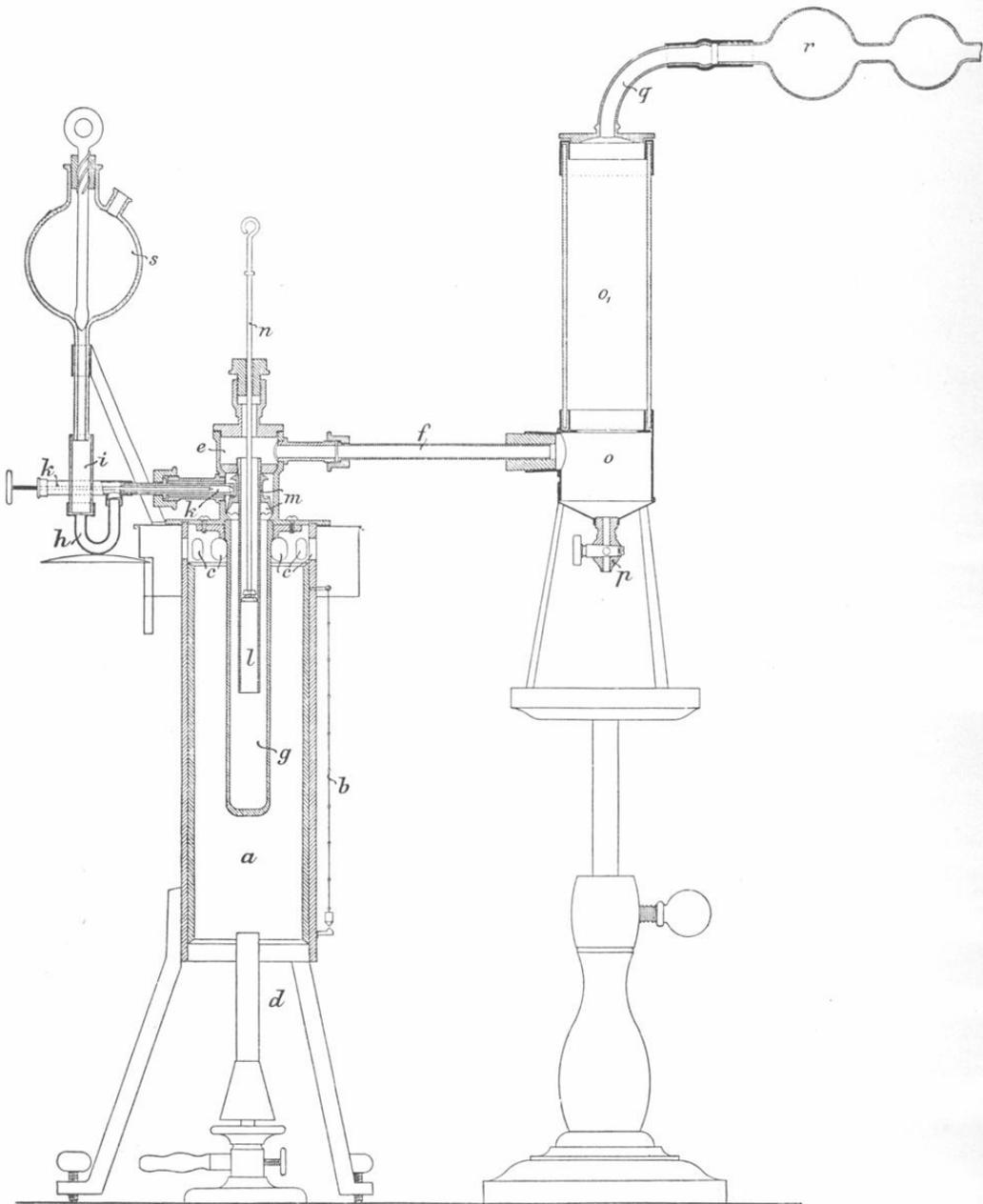
Specifisches Gewicht, Siedegrenzen, Flammpunkt dieser Oele werden zur allgemeinen Information über den Charakter der Oele oder zur Identitätskontrolle nach den früher beschriebenen Methoden bestimmt. Der Werth der Gasöle wird in erster Linie, da die Prüfung auf Verfälschungen kaum in Frage kommt, nach ihrem Vergasungswerth, d. h. Gasausbeute und Lichtstärke des gewonnenen Gases, beurtheilt. Zu diesem Zwecke dienen kleine Versuchsgasanstalten, deren Einrichtung freilich mit nicht unerheblichen Kosten verknüpft und daher nur zur grössere Fabriken und andere mit grossen Mitteln ausgestattete Institute in Frage kommt. Um auch mit kleineren Mitteln im Laboratorium den Vergasungswerth eines Gasöles bestimmen zu können, hat Wernecke vor einigen Jahren einen Laboratoriumsapparat für die genannten Zwecke konstruirt, bei welchem die Gas- und Theerausbeute von 100 ccm Oel bestimmt wird. Dieser Apparat (s. Fig. 15) ist von Helfers<sup>1)</sup> ausprobiert und sehr zweckentsprechend befunden worden. Das Urtheil von Helfers ist von einzelnen Praktikern der Mineralölindustrie, z. B. Eisenlohr, bestätigt worden. Andere namhafte Techniker dieser Industrie halten den Apparat jedoch für ungeeignet, weil die auf ihm festgestellten Gas- und Theerausbeuten sowie die Qualitäten des erhaltenen Gases den im Grossbetrieb erhaltenen Ergebnissen nicht parallel laufen. Es sind mithin noch weitere Urtheile, insbesondere Publikationen über die Brauchbarkeit des Apparates abzuwarten.

Die Handhabung des Apparates ist folgende:

Das zu prüfende Oel wird in den Hofmann'schen Fülltrichter gegeben und gelangt von dort durch den Glascylinder *i* und das U-Rohr *h* nach der Vergasungsretorte *g*. Zur Ermittlung der vergasteten Oelmenge wird die Füllvorrichtung *s i h k* vor und nach dem Versuch gewogen.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1896, S. 451.

Fig. 15.



Retorte  $g$  und Theerabscheider  $oo_1$  werden gleichfalls zur Bestimmung der Koks- und Theermenge vor und nach dem Versuch gewogen. Um eine tropfenweise Zufuhr des Oeles zu den heißen Retortenwandungen zu ermöglichen, ist in  $k$  das mittelst Schraube zu regulierende Nadelventil angebracht.

Nach Anheizung der im Ofen  $a$  befindlichen Retorte durch den Brenner  $d$  auf Rothglut wird die Nadel zunächst so weit als zugänglich zurückgeschraubt. Die Oelfüllung ist durch Drehen des Glasstabes im Fülltrichter so zu bemessen, dass das Oel im Cylinder  $i$  stets in der Nähe der Nullmarke schwankt und während des Versuchs 10—30 Tropfen Oel per Minute vergasen. Die Tropfenzahl ist nach der Beschaffenheit des Oeles zu bemessen; sie wird bestimmt, während sich der Cylinder  $i$  bis zur Nullmarke mit Oel füllt. Während der Vergasung sind Schwankungen in der Tropfenzahl und Beheizung thunlichst zu vermeiden.

Die Oeltropfen gelangen vor Eintritt in den Retortenraum zunächst auf die Vertheilungsglocke  $m$ , von welcher aus sie auf die rothglühenden Retortenwände herabfließen. Die entstehenden Gase und Theerdämpfe gelangen durch das Abzugsrohr  $f$  nach dem Theerabscheider  $oo_1$ , und durch  $q$  nach dem Kondensationsrohr  $r$ . Die Gase ziehen von hier nach dem Gasometer, welcher zur Sammlung und Messung des entwickelten Gases dient.

Verstopfungen des Abzugsrohrs  $l$  der Retorte machen sich durch Steigerung des Drucks am Oelniveau im Füllcylinder  $i$  bemerkbar, sie werden durch den Schaber  $n$  ohne Unterbrechung des Versuchs beseitigt. Die Vergasung ist normal, wenn das entweichende Gas braun und der Theer dunkel gefärbt sind; weisse Farbe des Gases und hellbraune Farbe des Theers deuten auf unvollkommene Verbrennung hin.

Der Lichtwerth des Gases, berechnet auf eine mittlere Gasausbeute von 50 cbm und 100 kg Oel, ergibt sich aus folgender Formel, in der  $A$  die Gasausbeute,  $C$  den Kokerückstand,  $T$  die Theermenge von 100 kg Oel und  $L$  die beim Photometrieren beobachtete Lichtstärke des Gases darstellt:

$$L_{50} = L + \frac{(A - 50)(C + T)}{100}.$$

Bei Benutzung einer Hefnerkerze lautet die auf Vereinskerzen bezogene Formel, da eine V.K. = 1,2 H.K. ist:

$$L_{50} = L + \frac{(A - 50)(C + T)}{100} \cdot 1,2.$$

Die Formel gilt nur für normale Vergasung; hat also Destillation stattgefunden und ist dadurch die Gasausbeute unter 45 cbm gesunken oder ist die letztere durch zu weitgreifende Zersetzung zu hoch gestiegen, so ist die Formel ungültig.

Ein Hauptaugenmerk ist auf sorgfältige Reinigung aller Theile des Apparates zu richten.

Ueber die Gasöle aus Braunkohlen- und Schiefertheer siehe S. 34.

### **F. Paraffinmassen aus Rohpetroleum.**

Unter „Paraffinmassen“, „Paraffinschuppen“ etc. versteht man feste, meist schuppige und mehr oder weniger stark durch noch anhaftendes Oel gefärbte Massen von Paraffin, welche aus den paraffinreichen Destillaten des Rohpetroleum oder Braunkohlentheers und anderer bituminöser Körper, zumeist nach Abpressen der Hauptmenge des mitgeführten Oeles, gewonnen werden und das nächste Rohmaterial für die Herstellung des Kerzenparaffins darstellen. Die Paraffinmassen werden entweder an Ort und Stelle ihrer Gewinnung auf reines Paraffin und Kerzen verarbeitet oder an andere Fabriken zur Verarbeitung auf diese Stoffe verkauft. In absolutem Alkohol sind sie nur in minimalen Mengen löslich.

Die zur Kerzenfabrikation dienenden Paraffinmassen schmelzen nahe bei 50° C.; es kommen aber auch weichere, bis nahe bei 30° C. schmelzende Paraffinmassen, sog. Weichparaffinmassen, in den Handel. Diese werden durch kaltes Abpressen der leichteren Oele erhalten und dienen zu Imprägnirungszwecken oder als Zusätze zu besonders hartem Kerzenparaffin. Die technische Untersuchung der Hartparaffinmassen ist im Abschnitt „Kerzenmaterialien“ beschrieben. Hier mag nur kurz erwähnt werden, dass sich zur Untersuchung dieser Stoffe auf ihren Gehalt an wirklichem Paraffin sowohl das Verfahren von Zaloziecki als dasjenige des Ref.<sup>1)</sup> in gleich befriedigender Weise bewährt haben. Zur Untersuchung nach letzterem Verfahren werden 0,5—1 g Substanz im 20—25 mm weiten Reagensglas in Schwefeläther unter Vermeidung von Aetherüberschuss gelöst. In der Lösung wird mit der gleichen Menge absol. Alkohol bei —20 bis —21° in der S. 9 beschriebenen Weise das Paraffin gefällt. Bei zu breiiger Beschaffenheit wird der Masse noch etwas Alkohol-Aether zugesetzt; dann wird, wie beschrieben, filtrirt. Im Filtrat der ersten Fällung ist stets nach Abdampfen des Lösungsmittels nochmals der Paraffingehalt zu ermitteln. Zu der gefundenen Gesamtprocentmenge an Paraffin sind endlich in Rücksicht auf die Löslichkeit des Paraffins in Alkohol-Aether noch weitere 1% zu addiren<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe Mittheilungen aus den Kgl. technischen Versuchsanstalten 1898, S. 97.

<sup>2)</sup> S. a. Paraffinmassen aus Braunkohlentheer S. 35.

Für Weichparaffinmassen, welche mehr als Abfallprodukte anzusehen sind, giebt das Verfahren nur Vergleichswerthe, da die Weichparaffine noch bei  $-20^{\circ}$  C. in Alkohol-Aether erheblich löslich sind.

Ausser dem Gehalt an Paraffin ist in den Paraffinmassen noch ein etwaiger Gehalt an mechanischen Verunreinigungen, Wasser oder Verfälschungen nach den anderweitig beschriebenen Verfahren festzustellen.

### **G. Theer- und pechartige Rückstände der Mineralöledestillation.**

Ausser den vorgenannten Oelen und Paraffinmassen aus Rohpetroleum kommen noch dunkle Rückstände der Dampfdestillation von Rohpetroleum in den Handel, welche zur Asphaltherstellung, Verarbeitung auf dunkle Schmieröle oder Wagenfette, Walzenschmieröle etc. dienen; Als Schmiermittel sind die Rückstände geeignet, sofern sie noch dickflüssig sind oder beim Erhitzen auf dem Wasserbad flüssig werden und bei der Krack-Destillation noch erhebliche Mengen Schmieröltheile (über 50%) abgeben. Die Untersuchung dieser Rückstände kommt vielfach in Rücksicht auf die Verzollung in Frage.

Diejenigen Rückstände nämlich, welche dunkle Farbe und zugleich höhere Dichte als 1,00 besitzen, also nach einstündiger Eintauchung in Wasser von  $15^{\circ}$  C. untersinken und aus dem Engler'schen Viskosimeter bei einviertelstündigem Erwärmen auf  $45^{\circ}$  C. nicht oder nur tropfenweise oder so ausfliessen, dass der Ausflussthal nach 10 Sekunden ausfliesst, sind zollfrei zu belassen<sup>1)</sup>, alle anderen dagegen als Mineralöle nach Maassgabe der Vorschriften in der vorstehenden Anmerkung 3 mit 10 Mk. zu verzollen. (Letztere Rückstände geben bei der Destillation, wie oben angedeutet, noch erhebliche Mengen Schmieröldestillate. Ferner dienen sie, in dünneren Schmierölen aufgelöst, zur Herstellung ganz brauchbarer Eisenbahnöle.)

Auch die Rückstände der Braunkohlentheerdestillation müssen den obigen Vorschriften bezüglich der Verzollung unterliegen,

<sup>1)</sup> Die Prüfung der Zähigkeit pechartiger Rückstände im Engler'schen Apparat bei  $45^{\circ}$  giebt wegen der diesen Versuchen anhaftenden Fehlerquellen nicht immer eine genügend sichere Grundlage zur Beurtheilung der Zollpflichtigkeit. Man sollte daher die zolltechnische Prüfung auf chemische Grundlagen, unter Hinzuziehung einfacher Schmelzproben auf Wasserbad, stellen. Löslichkeit in Benzol, einfache Destillationsprobe über freier Flamme in einer Glasretorte und Bestimmung der Destillatausbeute würden z. B. geeignete Handhaben zur Kennzeichnung des technischen Werthes der pechartigen Erdölrückstände darbieten. Auch die oben vorgeschriebene spezifische Gewichtsbestimmung in Wasser von  $15^{\circ}$  C. ist nicht ganz sicher. (S. Abhandlung des Ref., Chem. Revue 1900, S. 2.)

da Braunkohlentheeröle wie in der Fachliteratur so auch im zollamtlichen Verkehr zu den „Mineralölen“ gerechnet werden. Beide Arten von Rückständen unterscheiden sich von den unter allen Umständen zollfreien Rückständen der Steinkohlentheerdestillation leicht dadurch, dass letztere in Alkohol bei Zimmerwärme meist völlig lösliche Destillate geben, deren spec. Gewicht stets grösser als 1 ist. Die Destillate der erstgenannten Rückstände sind bedeutend leichter als Wasser und meist nur zum geringen Theile alkohollöslich.

Peche, welche aus der Destillation von Fettsäuren, Wollfett und anderen animalischen oder vegetabilischen Fettstoffen herrühren, sind zollfrei. Sie enthalten aber, sofern sie stark abdestillirt und ziemlich hart sind, nicht mehr erhebliche und nach den bekannten Methoden leicht erkennbare Reste von Fettsäuren oder unverseiftes Fett und sind dann den aus Erdöl gewonnenen Pechen so ähnlich, dass ihre Unterscheidung von letzteren, besonders in Mischungen, oft sehr schwierig ist. Bei der Destillation geben sie neben Fettsäuren den Erdpechdestillaten fast gleiche fluorescirende Kohlenwasserstofföle. Wollpech giebt beim Destilliren in solchen Mengen Paraffin, dass dessen Gewinnung zur Kerzenfabrikation vielleicht lohnen mag.

Ref. hat in Gemeinschaft mit Marcusson<sup>1)</sup> neuerdings eine brauchbare Methode zur Auffindung auch härterer Fettpeche in Erdölpechen und Unterscheidung beider Sorten ausgearbeitet. Die Methode gründet sich darauf, dass selbst sehr geringe Fettsäure- und Fettreste in den alkoholisch-ätherischen Auszügen der harten Fettpeche angereichert und in diesen Auszügen leichter nachgewiesen werden können. Die Esterzahlen dieser Auszüge betragen, auch bei sehr harten Pechen, über 8, die Säurezahlen gleichfalls über 8, wenn die Peche noch wenigstens auf dem Wasserbad schmelzen. Bei allen Erdölpechen betragen die Säurezahlen der Auszüge höchstens 3, die Esterzahlen höchstens 5. Weichere Fettpeche haben meistens an sich schon beträchtliche Säure- und Esterzahlen, während diese bei Erdölpechen und harten Fettpechen höchstens 2 Einheiten betragen. Fettpeche, auch sehr harte Produkte, geben beim Destilliren über freier Flamme, sowie schon beim starken Erhitzen im Reagensglas unverkennbaren Akroleingeruch; sie enthalten ferner in der Regel, im Gegensatz zu Erdölpechen, Kupferverbindungen. Ein sehr wichtiges Unterscheidungsmerkmal bietet selbst für die harten Peche endlich die Thatsache, dass das über freier Flamme erhaltene erste Viertel Destillat immer hohe Säurezahl (wenigstens 5) zeigt, während das entsprechende Destillat der Erdölpeche erheblich geringere Säuremengen enthält.

<sup>1)</sup> Chem. Revue 1900, S. 2.

## H. Feste Bitumina (Braunkohle, Schiefer, Torf).

Während das Rohpetroleum fertig gebildet in der Erde vorkommt, werden Braunkohlentheer, Schiefer-, Torftheer etc. erst durch trockne Destillation aus den genannten festen bituminösen Stoffen gewonnen. Der Rohtheer wird in ähnlicher Weise wie das Rohpetroleum auf Leuchtöl (Solaröl), Putzöl, Gasöl, insbesondere aber auf Paraffin verarbeitet.

In der Industrie der festen Bitumina ist daher zunächst die Bewertung des festen Rohstoffs durch den sogenannten Schweelversuch von Wichtigkeit.

**I. Schweelversuch.** Die Schweelversuche, wie sie bei der deutschen Braunkohle in Thüringen, der schottischen Bogheadkohle, dem bituminösen Schiefer (z. B. in der Messel'schen Schieferöl-Fabrik bei Darmstadt, in Schottland etc.) ausgeführt werden, dienen in erster Linie zur Bestimmung der Theerausbeute. Bei der Braunkohle wird als Nebenprodukt auch die Kokemenge ermittelt. Da sich gleichzeitig beim Schweelen der Kohle Wasser in erheblichen Mengen sowie Schweelgase bilden, so werden auch die Mengen der letzteren beiden Stoffe festgestellt.

Die Schweelkohle bildet in dem Zustande, wie sie aus der Erde gefördert wird, eine mehr oder weniger plastische, zuweilen auch schmierige, sich fettig anfühlende Masse von braunschwarzer Farbe. Im trocknen Zustande ist sie im Gegensatz zu der dunkelbraunen bis schwarzen Feuerkohle gelb bis gelbbraun gefärbt. Die besten Sorten Schweelkohle heissen Pyropissit; sie kommen zur Zeit nicht mehr vor, ihre Theerausbeute betrug 64—66%. Eine jetzt noch gut genannte Schweelkohle giebt nach Scheithauer 10% Theer, 52% Wasser, 32% Koks und 6% Gas und Verlust. Der schottische Schieferthon in Broxburn giebt 12% Theer, 8% Wasser, 9% Koks, 4% Gas und 67% Asche, der Schweelschiefer von Messel bei Darmstadt liefert 6—10% Theer, 40—45% Wasser und 40—50% Rückstand.

Torf, welcher geologisch als eine Vorstufe der Braunkohle anzusehen ist, liefert 2—6% Theer.

Bituminöser Asphalt von Hannover lieferte 29—34% Theer.

Zur Ermittlung der Theerausbeute vorstehend genannter Bitumina genügt nicht etwa eine Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln, sondern es muss vielmehr eine trockne Destillation in nachfolgender Weise ausgeführt werden:

In einer tarirten Retorte von nebenstehender Form (Fig. 16) aus schwer schmelzbarem Kaliglas von 150—200 ccm Inhalt, welche durch einen Kork mit einer kleinen cylindrischen und in Wasser gekühlten tarirten

Vorlage verbunden ist, werden 20—50 g der zerkleinerten Kohle anfänglich mit kleinerer, später mit grösserer Flamme so lange erhitzt, bis keine Dämpfe mehr übergehen. Die Vorlage ist mit einem Kork verschlossen, in welchen ein kleines Gasentbindungsrohr eingefügt ist. Bei normal geführter Schweelung (oder Destillation), welche 4—6 Stunden dauert, dürfen die entweichenden Gase entweder gar nicht oder nur vorübergehend mit kleiner Flamme bei Annäherung einer Zündflamme brennen. Das Destillat, bestehend aus weisslich bis gelblich gefärbtem trüben Wasser und Theer, wird gewogen. Durch Einstellen der Vorlage in heisses Wasser und Auffüllen von heissem Wasser wird bewirkt, dass der Theer oben schwimmt. Nach dem Abkühlen wird der erstarrte Theer durchstochen, das Wasser abgegossen und die Vorlage mit dem an der Luft getrockneten Theer gewogen, nachdem der Rest des anhaftenden Wassers mit Fliesspapier entfernt wurde. Sicherer arbeitet man nach den Erfahrungen des Referenten, wenn man nach vorsichtigem Abgiessen des Wassers, eventl. unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure den Theer durch Ausschütteln der Vorlage mit Schwefeläther auszieht und im ätherischen Auszug den Theergehalt bestimmt. Geringe Mengen von Wasser entfernt man durch Beigabe von wenig absol. Alkohol und Verdampfung des letzteren.

Fig. 16.



### J. Rohtheer aus Braunkohle.

Der bei der Destillation der Braunkohle erhaltene Theer ist bei Zimmerwärme butterartig fest, gelblich braun bis dunkelbraun und riecht kreosotartig, z. Th. auch nach Schwefelwasserstoff, welcher sich bei der Theerdestillation oft in erheblicher Menge bildet. Der Theer beginnt gegen 80° C., bisweilen auch erst gegen 100° zu sieden. Die Hauptmenge der Destillate geht zwischen 250° und 350°, bei einigen Produkten zwischen 250 und 300° über. Für die Bewerthung des Theers kommen folgende Punkte in Betracht.

**I. Das spezifische Gewicht.** Dieses schwankt je nach Ausgangsmaterial zwischen 0,820 und 0,950 (Steinkohlen- und Buchenholztheer > 1) und wird in der bekannten Weise mit Pyknometer oder Aräometer festgestellt. Nach Scheithauer wird das Gewicht bei 35° R. bestimmt. Die werthvollen Theile des Theers, Oel und Paraffin, erniedrigen, die minderwerthigen Kreosotstoffe und basischen Antheile erhöhen das Gewicht.

**II. Erstarrungspunkt.** Dieser liegt um so höher, je höher der Paraffingehalt des Theers ist; zur Prüfung taucht man die Quecksilber-

kugel eines Thermometers in den geschmolzenen, auf 60—70° erhitzten Theer und lässt nach dem Herausziehen des Thermometergefäßes dieses, gegen Luftzug geschützt, abkühlen. Die Temperatur, bei welcher der Tropfen am Quecksilbergefäß erstarrt, ist die Erstarrungstemperatur.

**III. Die Destillationsprobe** ist die wichtigste Prüfung zur Bewertung des Rohtheers; sie giebt den Aufschluss über die Ausbeute an leichtem Rohöl und Paraffinmasse. Man destillirt hierzu etwa 200 g Theer aus einer Retorte und fängt zunächst das Destillat bis zu demjenigen Punkt, wo ein Tropfen auf Eis erstarrt, als „leichtes Rohöl“, das weitere Destillat bis zu dem Punkt, wo gelblichrothe harzige Massen übergehen, als „Paraffinmasse“ auf. Die röthlichen Theile, welche Picen etc. enthalten, werden getrennt aufgefangen. Der gewogene Destillationsrückstand stellt den Koks dar; aus der Gewichts-differenz aller gewogenen Produkte werden Gas und Verlust berechnet. Man kann auch mit Thermometer destilliren und die Destillate nach Temperaturintervallen (bis 150°, bis 250° u. s. w.) unter gleichzeitiger Beobachtung des Verhaltens der Destillate auf Eis bestimmen.

## **K. Oele aus Braunkohlen- und Schiefertheer.**

Die aus den Theeren der Bitumina durch Destillation des Theers, Rektifikation und Abpressen der Paraffinmassen erhaltenen Oele (Benzin, Solaröl, Putzöl, Gasöl etc.) werden fast in gleicher Weise wie die entsprechenden Produkte aus Rohpetroleum geprüft.

Für das Gasöl aus Braunkohlentheer kommen noch folgende Punkte in Betracht:

**I. Kreosotgehalt.** Ein gutes Gasöl soll nur minimale Kreosotmengen enthalten. Die Bestimmung der letzteren erfolgt durch starkes Schütteln gleicher Volumina Oel und Natronlauge von 38° Bé. Die Volumenverminderung des Oeles ergibt den Gehalt des letzteren an Kreosot.

**II. Schwefelgehalt.** Wird in der S. 21 beschriebenen Weise ermittelt, wobei von schweren Oelen eine gewogene Menge in schwefelfreiem Leuchtöl gelöst wird.

**III. Gehalt an in konc. Schwefelsäure löslichen sog. schweren Kohlenwasserstoffen** wird nach dem S. 15 beschriebenen Verfahren ermittelt. Eisenlohr ermittelt deren Menge durch mehrfaches Ausschütteln von 300 g Oel mit je 10% konc. Schwefelsäure bis zu dem Punkte, wo das Oel keine Gewichtsabnahme mehr erleidet.

**IV. Gehalt an schweren, über 300° siedenden Oelen.** Wie Kreosot und ein hoher Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen,

so beeinträchtigt auch ein Gehalt an schwereren, über 300° siedenden Oelen den Vergasungswerth, es ist daher durch einen Destillationsversuch die Menge dieser Oele bei der Prüfung der Gasöle festzustellen.

**V. Dem Gehalt an Weichparaffinen**, welche sich in dem hauptsächlich aus leichteren Oelen bestehenden Gasöl finden, misst Eisenlohr<sup>1)</sup> eine besondere Bedeutung in Rücksicht auf den Vergasungswerth dieser Oele bei. Nach seinen Versuchen, welche auf dem bereits beschriebenen Apparat von Wernecke ausgeführt sind, ist — ceteris paribus — der Vergasungswerth um so höher, je mehr Weichparaffine zugegen sind. Die von Eisenlohr angeregte quantitative Bestimmung der Weichparaffine im Gasöl bedarf noch eingehender Durcharbeitung.

**VI. Flammpunkt** wird in einzelnen Fällen zur Orientirung bestimmt (s. Abschn. A, B und Schmieröle).

**VII. Die Bestimmung des Vergasungswerthes** nach Helfers, sowie der übrigen Punkte, welche ein summarisches Urtheil über die Brauchbarkeit der Gasöle liefert, ist S. 26 beschrieben.

Von den Schieferölen liefern die schottischen eine grössere Gasausbeute als die französischen, erstere 54—58, letztere 43—44 cbm Gas auf 100 kg Oel, die Messel'schen Schieferöle liefern 57—58 cbm Gas mit 10,5 Hefner-Kerzen, 35 kg Theer und 4,6 kg Koks. Diese Angaben haben nur Vergleichswerth für gleichartige Anlage und Vergasung.

## **L. Paraffinmassen, -Schuppen und fertiges Paraffin aus Braunkohlentheer.**

**I. Rohparaffinmasse.** Die Rohparaffinmasse wird auf 2—3° C. abgekühlt und zwischen Filtrirpapier oder Leinwand gepresst. Von dem abgepressten und gewogenen Paraffin wird der Schmelzpunkt bestimmt.

Die genaue Bestimmung des Paraffins in diesen Massen geschieht ebenso wie in den Paraffinschuppen nach S. 29.

**II. Weichparaffinschuppen** aus Braunkohlentheer, welche nicht mehr als 14% Oel enthalten, werden nach Eisenlohr<sup>2)</sup> wie folgt auf Paraffingehalt geprüft.

0,5 g Substanz werden in 100 ccm abs. Alkohol gelöst, 25 ccm Wasser zugegeben und die Masse auf — 18 bis — 20° abgekühlt. Das Paraffin wird in der vom Ref. beschriebenen Filtrirvorrichtung unter Anwendung der Saugpumpe filtrirt und mit auf — 18° abgekühltem Alkohol von 80° Tr. ausgewaschen, bis sich das Filtrat auf Wasserzusatz

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1897, S. 300 und 332 und 1898, S. 549.

<sup>2)</sup> Siehe oben.

nicht mehr trübt. Das Paraffin wird nach Trocknung im Vakuumexsikkator bei 35—40° bis zur Gewichtskonstanz gewogen. Die Gewichtskonstanz ist in 6—8 Stunden erreicht.

Die sonstigen Untersuchungen der Paraffinschuppen und fertigen Paraffine werden, wie S. 29 und unter Kerzenmaterialien beschrieben, ausgeführt. Hier sei nur bemerkt, dass die Schmelzpunktsbestimmung des Paraffins im Kapillarröhrchen nach den dem Ref. vorliegenden Informationen von einzelnen Kerzenfabriken den anderen Methoden gegenüber bevorzugt wird. Diese Methode gestattet nämlich die für die technische Beurtheilung werthvolle differenzirte Beobachtung des Beginns und Endpunkts des Schmelzens. Unbequemer und difficil auszuführen ist dagegen die bekannte Hallenser Methode, bei der der Beginn des Erstarrens eines auf Wasser schwimmenden flüssigen Paraffintropfens beobachtet wird.

### M. Ozokerit und Ceresin.

Die Prüfung dieser Produkte ist in der Hauptsache unter „Kerzenmaterialien“ behandelt. Es mag daher hier nur die zur Zeit bestehende zollamtliche Vorschrift zur Unterscheidung von Ceresin einerseits und von Paraffin sowie paraffinhaltigem Ceresin andererseits<sup>1)</sup> kurz erwähnt werden. Nach dieser Methode soll der Tropfpunkt der Proben durch Erhitzen eines in das Ceresin 10 mm tief getauchten Glasstabes von 3 mm Dicke im Luftbade ermittelt werden. Das Luftbad besteht aus einem 3 cm weiten Reagensglas, das durch ein Wasserbad erhitzt wird. Über 66° C. tropfendes Material soll als Ceresin, unter 66° C. tropfendes als Gemisch mit Paraffin oder Paraffin angesehen werden. Es ist einleuchtend, dass dieser Theil der Zollvorschrift zu irrthümlichen Annahmen Veranlassung geben kann, da zahlreiche Mischungen von Ceresin mit erheblichen Mengen Paraffin weit über 66° schmelzen können. Selbst reine Paraffine, besonders solche aus Bogheadkohle, können über 66° schmelzen, und minderwerthige reine Ceresine schmelzen unter 66° C.

Das Verfahren an sich giebt übereinstimmende Zahlen, wenn einige Fehlerquellen genau beachtet werden<sup>2)</sup>. Hierher gehören die Auftragung des Ceresins, die Dicke des Quecksilbergefäßes des Thermometers, welche thunlichst nicht 6 mm überschreiten soll, die Entfernung des Quecksilbergefäßes und des mit Ceresin bestrichenen Stabendes von

<sup>1)</sup> Die Details siehe Centralblatt für das Deutsche Reich 1898, S. 274.

<sup>2)</sup> Mittheilungen aus den Kgl. technischen Versuchsanstalten 1899 Heft 2 und 3.

der Glaswandung des Luftbades. Beide Entfernungen sollen möglichst gleich gross sein, und sowohl Stabende wie Quecksilberkugel sollen sich möglichst nahe der Mitte des Reagensglases befinden. Das Stabende soll nur 1 bis 2 Mal in das völlig geschmolzene Ceresin unter vorheriger Abkühlung des Stabes auf Zimmerwärme eingetaucht werden. Nur solche Versuche sind maassgebend, bei denen der grösste Theil des abfallenden Tropfens klar geschmolzen erscheint. Versuche, bei denen der Tropfen in Folge ungenügender Auftragung von Ceresin am Stabende zu lange hängen bleibt, sind gleichfalls auszuschalten.

---