25 cc n/10 alkoholische Kalilauge dazugegeben und das Kölbchen mit einem langen Luftkühler verbunden wurde. Dann wurde es 10 Minuten bzw. $\frac{1}{2}$ Stunde in das siedende Wasserbad gebracht und hierauf zurücktitriert. Die folgenden Zahlen wurden erhalten

	Nach 10 Minuten		Nach $\frac{1}{2}$ Stunde	
Rizinusöl . . .	181,0	182,0	181,8	181,9
Olivöl . . .	167,0	175,8	207,4	208,0
Hanföl . . .	186,2	162,6	193,0	192,5
Dorschlebertran .	175,0	172,0	176,5	175,5
Japantran . . .	179,0	186,3	183,5	185,0
Walischtran . .	166,5	139,0	188,3	—
Span. Sardintran	101,6	76,5	124,1	126,3

Zu den Angaben Woodroffes wäre nun folgendes zu bemerken.

25 cc n/10 alkoholische Kalilauge enthalten, wie leicht zu berechnen, 140 mg KOH. 2 g Oel dagegen erfordern bei einer durchschnittlichen Verseifungszahl von 190 mindestens 380 mg KOH, ungerechnet den notwendigen Ueberschuss. Das Referat muss also einen Druckfehler enthalten, es muss ohne Zweifel anstatt n/10 n/2 alkoholische Kalilauge heissen.

Ob W. dem Vorschlag 2 gerecht wurde, d. h. ob seine Lauge weniger als 10% Wasser enthielt, geht aus dem Referat nicht hervor, es ist aber sehr wesentlich, denn ein höherer Wassergehalt verzögert die Verseifung. Dass der Bedingung 4 Genüge geleistet wurde, ist anzunehmen, trotzdem bei blosser Luftkühlung in $\frac{1}{2}$ Stunde ziemlich viel Alkohol verloren gehen kann.

Nur beim Rizinusöl genügt 10 Minuten langes Erhitzen in beiden Fällen. Das stimmt

mit der bekannten Tatsache überein, dass die Glyzeride von Oxyfettsäuren leichter verseifbar sind als diejenigen normaler Fettsäuren. Beim Dorschleber- und beim Japantran genügten 10 Minuten wenigstens in einem von zwei Fällen, in allen anderen Fällen war ein nur 10 Minuten währendes Erhitzen zu wenig.

Trotzdem kann ich W. auf das Bestimmteste versichern, dass 10 Minuten langes Kochen unter allen Umständen genügt, wenn man nach meiner Methode verfährt und in dieser Beziehung muss ich zugeben, dass ich mich vielleicht nicht genau genug ausgedrückt habe. Ich „erhitze“ nämlich nicht auf dem Wasserbad, sondern ich „koche“ in einem Erlenmeyerkolben direkt auf dem Drahtnetz unter öfterem Umschwenken, das die Verseifung sehr beschleunigt. Man hat so vor allen Dingen den schon früher erwähnten Vorteil, dass man den Verseifungsprozess mit dem Auge verfolgen kann und sieht, wie die Oeltropfchen allmählich verschwinden und eine vollkommen blanke Seifenlösung entsteht. Eine Kühlung ist überflüssig, wenn man den verdunsteten Alkohol vor der Titration wieder ersetzt. Ich habe Hunderte von Bestimmungen in dieser Weise ausgeführt, vor allen Dingen auch diejenigen in der zweiten Tabelle, und W. wird nicht behaupten wollen, dass auch nur eine der 8 Zahlen zu niedrig ist.

Im einzelnen wäre vielleicht noch anzufügen, dass das Olivenöl Woodroffes eine besondere Qualität sein muss, denn nach meinen Erfahrungen liegt die Verseifungszahl normalen Olivenöls unter 200. Der spanische Sardintran war entweder auch nach $\frac{1}{2}$ Stunde noch nicht vollständig verseift oder er war mit Mineralöl verschnitten, denn einen reinen Sardintran mit der Verseifungszahl 126 gibt es nicht.

Aus der Technik der Raffination des Erdöls.

Von Dr. Richard Kissling.

(Fortsetzung.)

1. Die Verarbeitung einer pennsylvanischen Erdölsorte.

a) Zur Gewinnung von Benzin, Leuchtöl, Mittelöl, Lagerschmieröl und Paraffin.

Vom Rohöl, das auf die oben angegebene Weise vom Wasser befreit ist, destilliert man zunächst mittels Dampfheizung die niedrigsiedenden, auf Benzin zu verarbeitenden Anteile ab und unterstützt zuletzt die Destil-

lation durch Einführung eines Dampfstromes in das Oel. Wenn das spez. Gew. des aus dem Kühler tretenden Destillates 0,730 bis 0,735 beträgt, unterbricht man die Destillation. Das entbenzinierte Oel wird nach seiner Abkühlung in die mit Feuer beheizten „Leuchtölkessel“ gepumpt, das Destillat durch fraktionierende Destillation je nach Bedarf in eine Reihe von Fraktionen zerlegt, deren Zahl

sich nach den überaus mannigfaltigen Anforderungen des Abnehmerkreises richtet. Im allgemeinen unterscheidet man zwischen Petroläther (Gasolin), Leicht-, Mittel- und Schwerbenzin, von denen die letzten drei sich wieder in zahlreiche Sorten gliedern wie z. B. Handelsbenzin, Extraktionsbenzin, Grubenlampenbenzin, Waschbenzin, Motorenbenzin, Lackbenzin, Testbenzin usw. Geringere Intervalle als um zwei Stellen der zweiten Dezimale, also z. B. von 0.680 bis 0.700, oder von 0.710 bis 0.730 werden bei Festsetzung der Fraktionierungsgrenzen wohl nur selten gewählt, obschon die Kunden in Unkenntnis der unendlich verwickelten chemischen Zusammensetzung des Erdöles, manchmal die wunderlichsten Anforderungen stellen. Man bedient sich z. Zt. vorwiegend des von der Berliner Firma C. Heckmann konstruierten, mit Glockenböden ausgestatteten Rektifikationsapparates. Dieser Apparat arbeitet bekanntlich in der Weise, dass die aus dem mit Wasser gekühlten Dephlegmator in den Rektifikator ablaufende Flüssigkeit, die aus dem verflüssigten Teile der aus dem Rektifikator in den Dephlegmator strömenden Kohlenwasserstoffdämpfe besteht, die Glockenböden bedeckt und so zur Rektifikation der aus dem Destillationskessel in den Rektifikator gelangenden Dämpfe dient. Die nicht im Dephlegmator verflüssig-

ten Dämpfe strömen zum Kondensator (Kühler). Der Zufluss des Kühlwassers zum Dephlegmator wird so geregelt, dass es sich allmählich, entsprechend der Zunahme des Siedepunktes des dem Kondensator entströmenden Destillates immer mehr erwärmt; man kühlt gegen den Schluss der Destillation mit siedendem Wasser und lässt, um die letzten, noch als Benzin verwertbaren Anteile des Blaseninhaltes überzutreiben, das Wasser aus dem Dephlegmator ablaufen, so dass also dann nur mit wenig wirksamer Luftkühlung gearbeitet wird. Der die Rektifikation beaufsichtigende Arbeiter soll fortlaufend Aufzeichnungen über die Zunahme des spez. Gew. des Destillates und der Temperatur des Kühlwassers im Dephlegmator machen und hat bestimmte Vorschriften zu befolgen hinsichtlich der Regelung der Zufuhr sowohl von Heizdampf wie auch von Kühlwasser zum Dephlegmator. Bei sachgemässer Beaufsichtigung arbeitet der „Heckmann-Apparat“ sehr befriedigend; seine, immerhin beschränkte, Leistungsfähigkeit lässt folgendes Zahlenbild erkennen:

Ein Heckmannscher Rektifikator mit 30 Glockenböden lieferte Fraktionen, deren Zusammensetzung die bei der Fraktionierung aus dem Englerkolben erhaltenen nachstehenden Zahlen veranschaulichen. (s. Tabelle I)

Tabelle I

Spez. Gew. 15 °	Beginn des Siedens	Es destillieren Vol. % bis ° C:														Destillations- rückstand	Verlust
		bei ° C	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	164	Vol. %
Petroläther (Gasolin) ca. 0.660	33	26	58	77	87	91	92	93	93.3	93.6	94	94.5	95	96	96.5	1	2.5
Leichtbenzin ca. 0.680	61	—	—	—	45	79	91	97	98	—	—	—	—	—	—	1.2	0.8
Mittelbenzin ca. 0.700	83	—	—	—	—	—	37	80	94	98	—	—	—	—	—	1.2	0.8
Schwerbenzin ca. 0.720	102	—	—	—	—	—	—	—	29	72	91	98	—	—	—	1.3	0.7

Einen weiteren Beitrag zur Charakterisierung der Leistungsfähigkeit dieses Heckmannschen Rektifikators liefert folgendes Zahlenbild: Vier Destillate, die zu vier Zeitpunkten innerhalb einer Sekunde dem Ausfluss des Kondensators entnommen wurden, besaßen die durch nachstehende Zahlen veranschaulichte Zusammensetzung: (s. Tabelle II)

Die Destillation des entbenzinierten Oeles (vgl. oben) aus den „Leuchtölkesseln“ gestaltet sich folgendermaßen: Da das, wie oben angegeben, mit Hilfe direkt einströmenden

Wasserdampfes der letzten Anteile niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe beraubte, d. h. also möglichst weitgehend entbenzinierte Oel nicht wasserfrei ist, so sorgt man dafür, dass es den „Leuchtölkesseln“ in noch warmem Zustande zugeführt wird; das Wasser stellt sich dann bald ab und kann ziemlich vollständig abgezogen werden. Zunächst wird das Heizfeuer verhältnismässig schwach gehalten, um einen möglichst grossen Anteil von noch auf Benzin zu verarbeitenden Kohlenwasserstoffen zu erhalten. Wenn das spez.

Gew. des Destillates auf 0.735 gestiegen ist, beginnt die Leuchtölfraction. Man gibt stärkeres Feuer und nimmt nun meistens zunächst zwei Fraktionen, eine niedriger siedende

Zersetzungsdestillation, der im Grossbetriebe pennsylvanisches und zum Vergleiche rumänisches Erdöl unterworfen wurde, ergab die halbstündlich erfolgende Bestimmung des

Tabelle II

Spez. Gew. bei 15°	Beginn des Siedens	Es destillieren Vol. % bis °C:													Destillations- rückstand	Verlust
		bei °C	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	Vol. %	Vol. %
0.651	88	21	54	79	95	97	—	—	—	—	—	—	—	—	1.1	1.9
0.682	47	—	1	80	57	81	91	96	98	—	—	—	—	—	1.2	0.8
0.709	73	—	—	—	—	80	89	97	98.2	—	—	—	—	—	1.2	0.6
0.742	106	—	—	—	—	—	—	—	9	65	88	95.5	98.5	—	1.3	0.2

(Fraktionsgrenzen: 0.735 bis 0.765) und eine höher siedende (Fraktionsgrenzen 0.765 bis ca. 0.805) ab. Die erstere Fraktion wird im Gemisch mit dem durch Zersetzung erhaltenen Destillate zu gewöhnlichem, die letztere zu besserem Leuchtöl, sog. Luxusware, verarbeitet. Nicht selten trennt man noch eine Fraktion mit den Grenzen 0.795 bis ca. 0.805 ab, die zu einem Sicherheits-Leuchtöl für besondere Zwecke, z. B. für Leuchttürme verarbeitet wird. Ob es zweckmässig ist, bei der Destillation der höher siedenden Anteile, etwa oberhalb der Grenze 0.785 in den Kesselinhalt einen Strom überhitzten Dampfes einzuführen, darüber sind die Ansichten geteilt. Der überhitzte Dampf soll Zersetzungs Vorgänge tunlichst verhüten, er wirkt aber andererseits dadurch ungünstig, dass er die Fraktionierung beeinträchtigt.

Auf die im Vorstehenden geschilderte Phase der einfachen Fraktionierung folgt die Zersetzungsdestillation, das Kracken (cracking). Sobald das spez. Gew. des Destillates die bezeichnete obere Grenze (0.805 oder auch wohl 0.810) erreicht hat, wird das Heizfeuer geschwächt, so dass die Destillation zunächst eine Unterbrechung erfährt. Wenn man alsdann wieder vorsichtig mehr Wärme zuführt — die Erfahrung spielt hier den Lehr-

spez. Gew. des dem Kondensator entströmenden Destillates Zahlenreihen, denen die nachstehenden Daten entnommen sind (siehe Tab. III).

Beim pennsylvanischen Erdöl also glatte Zersetzung, die zugeführte Wärme verrichtet zum grossen Teile chemische Arbeit; beim rumänischen entweder gar keine Zersetzung oder nur in geringem Umfange, die zugeführte Wärme verrichtet vorwiegend physikalische Arbeit. Das rumänische Erdöl eignet sich demnach nicht zur Verarbeitung auf Leuchtöl, das durch Zersetzungsdestillation gewonnen wird.

Sobald die Menge des in der Zeiteinheit erzeugten Zersetzungsdestillates wesentlich geringer wird, verstärkt man die Wärmezufuhr und lässt gleichzeitig überhitzten Dampf in den Kesselinhalt strömen, um den Zersetzungs Vorgang möglichst auszuschalten. Es destilliert nun in starkem Laufe ein als „Paraffinmasse“ bezeichnetes Öl, das als ein Gemisch von Mittelöl und dünnem Lager-schmieröl zu bezeichnen ist und, wenn das das Erdöl, wie es beim pennsylvanischen der Fall ist, paraffinreich ist, einen grossen Anteil dieses Paraffins enthält. Ob es zweckmässig ist, diese „Paraffinmasse“ in mehrere Fraktionen zu zerlegen, das hängt von der

Tabelle III

	1.	3.	5.	7.	9.	11.	13.	15.	17.	19.	21.	23.	25.
Pennsylvan. Erdöl:	0.805	0.805	0.804	0.802	0.807	0.802	0.803	0.801	0.804	0.800	0.801	0.798	0.805
Rumänisch. Erdöl:	0.787	0.794	0.803	0.811	0.816	0.822	0.827	0.832	0.837	0.840	0.843	0.847	0.850

meister — so erhält man ein Destillat, dessen spez. Gew. sich längere Zeit hindurch, d. h. während 40 und mehr Stunden innerhalb der Grenzen 0.800 und 0.810 halten lässt, wie folgende dem Grossbetriebe entstammenden Zahlen zeigen. Bei einer dreissigstündigen

Verwertungsmöglichkeit des Mittel- und Schmieröles ab.

Diese letzte Destillationsphase darf im Interesse einer Schonung des Kesselbodens nicht zu weit getrieben werden. Um den richtigen Zeitpunkt nicht zu verpassen, kann

man sich entweder nach der Menge des erhaltenen Destillates oder nach der Destillationsdauer oder endlich nach gewissen Anzeichen hinsichtlich der Farbe und der Menge des in der Zeiteinheit erhaltenen Destillates richten. Ein erfahrener Destillationsmeister weiss den Punkt genügend genau zu treffen; man verringert die Wärmezufuhr („lässt das Feuer sacken“) und ermittelt nach einiger Zeit durch Einführung einer graduierten Eisenstange in das Messrohr die Höhe der im Kessel verbliebenen Oelschicht. Dieser Oelrückstand, der, wenn man ihn nicht einfach ablaufen lassen kann, abgezapft und in kleine widerstandsfähige, also ziemlich dickwandige Destillationskessel übergeführt werden muss,

hat bei gewöhnlicher Temperatur eine zähflüssige Beschaffenheit. Man zapft ihn daher in noch heissem Zustande in die Transportgefässe ab, indessen darf man hinsichtlich seiner Temperatur beim Abzapfen oder Ablaufen lassen eine obere Grenze nicht überschreiten, da er sich andernfalls in Berührung mit der Luft entzündet. Man pflegt daher versuchsweise eine gewisse Menge in ein kleineres Gefäss abzulassen, dessen Einrichtung ermöglicht, durch Abschneiden der Luftzufuhr einer schon eingetretenen Entzündung zu begegnen. Die geleerten Leuchtölkessel lässt man so lange sich abkühlen, bis die in dieser Hinsicht sehr abgehärteten Reinigungsarbeiter sich in ihnen aufzuhalten vermögen.

(Fortsetzung folgt.)

BERICHTE.

A. Theorie.

G. Grasser. Chemische Untersuchung über die Steine der Birke (Collegium 1916, S. 445). Durch Ausziehen junger, ungetrockneter Birkenblätter mit kaltem Toluol wurde ein hartes, sprödes, braunes Harz gewonnen, nach entsprechender Reinigung zeigte es den Schmelzpunkt 62° und die Zusammensetzung eines sauren Esters, $C_{24}H_{40}O$ ($COOH$) ($COOC_4H_9$). Beim Verseifen und Ansäuern liefert der Ester die freie Dicarbonsäure, $C_{24}H_{40}O$ ($COOH$), in Form eines rotgelben, durchsichtigen, spröden Harzes. Der Körper ist wahrscheinlich identisch mit der von Kosmann aus Birkenblättern isolierten Betuloretinsäure, $C_{24}H_{40}O_5$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert der Ester ausser der Dicarbonsäure Buttersäure. Das am Kern sitzende fünfte Sauerstoffatom gehört weder einer Hydroxyl-, noch einer Aldehyd-, noch einer Ketongruppe an.

Cl. Richardson. Wesen und Ursprung von Petroleum und Asphalt (Kolloid-Ztschr. 20, 118). Der Verf. ist durch eingehende Forschungen auf obigem Gebiete bekannt. Er stellte fest, dass die Zusammensetzung des Asphaltes, welcher den berühmten See auf der Insel Trinidad bildet, an allen Punkten des Sees ausserordentlich gleichmässig ist, er enthält durchschnittlich 29,0% Wasser und Gas, 89,0% Bitumen (löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff), 0,5% Bitumen, das von dispersen Mineralbestandteilen adsorbiert und zurückgehalten wird, 27,2% Mineralbestandteile und 4,2% Hydratwasser (des Tons). Dagegen ist die Konsistenz des Asphaltes nicht überall dieselbe, in der Nähe des Zentrums findet ein andauernder Zufluss von neuem Material statt, das weich und knetbar ist und überschüssiges Wasser enthält. Im Lauf der Jahre erhärtet es und nimmt die durchschnittliche Konsistenz an. Diese Erhärtung führt nun Verf. auf die Oberflächenwirkung zwischen kolloiden Mineralbestandteilen und noch vorhandenem Erdöl zurück. Er nimmt an, dass das aus der Tiefe aufsteigende Erdöl eine aus Ton, feinem Sand und Wasser bestehende Schicht durchstreichen muss, mit der es eine innige Emulsion bildet, begünstigt durch die starke Gasentwicklung infolge der Druckverminderung.

Verf. untersuchte ferner das Naturgas, wie es an verschiedenen Stellen des Sees und seiner Umgebung zu Tage tritt. Er fand als Hauptbestandteil Methan, ferner Aethan, etwas Schwefelwasserstoff und beträchtliche Mengen, bis zu 33% Kohlensäure. Verf. kommt zu der Anschauung, dass auch das Erdöl aus Erdgas durch die Oberflächenwirkung von Sanden gebildet wird, mit denen es in der Tiefe lange Zeit in Berührung war. Er nimmt an, dass für die Asphaltbildung der hohe Kohlensäuregehalt der Erdgase charakteristisch ist, während die normalen Erdöle im grossen ganzen aus Methan-Aethan-Mischungen entstehen. Die Verschiedenheit der Roherdöle rührt von dem verschiedenen Verteilungszustand und Oberflächencharakter der Sande her. Von Einfluss ist ausser dem Kohlensäure- auch der Schwefelwasserstoffgehalt. Wo Erdgas ohne Erdöl vorkommt, muss angenommen werden, dass ersteres nicht genügend lange Zeit mit dem Sande in Berührung oder dass dessen Oberflächenwirkung unzureichend war.

B. Analyse.

P. Fritzsche. Zur Fettbestimmung in Fleischwaren (Chem.-Ztg. S. 807). 5 g Wurst werden mit 10 cc 8–10%iger alkoholischer Lauge bis zum Verdunsten des Alkohols erwärmt, alsdann in einem 50 cc-Schüttelzylinder mit Salzsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Ein aliquoter Teil der Aetherlösung wird mit Alkohol gemischt und titriert, 1 cc n/4 Lauge soll 67,5 mg Fettsäure entsprechen, Verf. gibt aber zu, dass diese Zahl wahrscheinlich nur für Schweinefett richtig sei. (Obige Zahl entspricht einem mittleren Molekulargewicht von 270 und ist daher auch für Schweinefett noch zu niedrig, Benedikt-Ulzer gibt den Wert 278 an, er kann aber noch höher liegen. Im übrigen hat Mayrhofer schon 1896 die direkte Behandlung der Wurstwaren mit alkoholischer Lauge zwecks Bestimmung des Fettes und vor allen Dingen auch des Stärkemehls vorgeschlagen. Fa.)

A. A. Besson. Zur Wasserbestimmung durch Destillation (Chem.-Ztg. S. 846). Verf. schickt voraus, dass eine Wasserbestimmung mit Hilfe der Destil-