Der Petroleumkonsum per Kopf beträgt in Russland ca. $5\frac{1}{2}$ kg¹⁾.

Oesterreich-Ungarn. Die Produktion betrug 7,3 Millionen Ztr.²⁾ im Jahre 1903 (5,7 im Jahre 1902); die Petroleumausfuhr 51 983 Tons, Benzinausfuhr 13 963 Tons; die Ausfuhr in allen Produkten ist angesichts der Rohölüberproduktion steigend, die bisherige Paraffineinfuhr ist nahezu ganz zurückgedrängt.

Rumänien. Die Produktion betrug im Jahre 1903 3,9 Millionen Ztr., wovon 3,5 auf das Urahovagebiet, resp. 43% auf die Bohrtätigkeit der Steana Romana gerechnet werden müssen³⁾. Die Petroleumausfuhr ist angesichts des geringen, inländischen Konsums ebenfalls eine ständig steigende⁴⁾.

Niederländisch-Indien⁵⁾. Die Produktion an Raffinade der Königlichen war 5,329,450 mcr. der Palembang 803,000, der Mocara Enim 2,056,600, der Doroschen 1,698,900. Die Gesamtproduktion von Sumatra, Java, Borneo betrug 6,6 Millionen Barrels⁶⁾.

Britisch-Indien⁷⁾ produzierte 1903 56 Millionen Gallonen Rohpetroleum, woraus ca. 22,5 Millionen Gallonen Kerosin erhalten wurden⁸⁾.

Deutschland. Die Rohölproduktion betrug 1903 680 000 Ztr.⁹⁾ im Werte von 4,3 Millionen Mark. Die Petroleumeinfuhr betrug fast 10 Millionen Mtrctr.¹⁰⁾, die an Schmierölen

1,5 Millionen, der Petroleumkonsum per Kopf im Jahre 1902 16,87 kg¹⁾.

England²⁾. Eingeführt wurden 285,9 Millionen Gallonen Petroleum (4,3 Millionen Barrels).

Die Produktion in Peru³⁾ betrug 1903 37 079 Tons, in Japan 1,5 Millionen cases (833 000 Barrels⁴⁾).

XI. Literatur.

Erwähnenswert sind:

Kwjatkowsky-Rakusin: Anleitung zur Verarbeitung der Naphtha und ihrer Produkte. Springer, Berlin.

Thomson: The Oil fields of Russia.

Curt Proessdorf: Phys. phot. Untersuchungen. Bonde, Altenberg.

Hausbrand: Verdampfen, Kondensieren, Kühlen. Springer, Berlin.

A. H. Goldingham: Oil Engines. Spon, London.

W. H. Booth: Liquid fuel. Constable & Co., Whitehall.

C. E. Heurteau: L'industrie du pétrole en Californie. Dunod, Paris.

H. Köhler: Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. Vieweg, Braunschweig.

Dr. J. Swoboda: Der Asphalt und seine Verwendung. Voss, Leipzig.

R. Ehrsam: La connaissance des matières lubrifiantes minerales et organiques. Berenger, Paris.

S. Young: Fractional Distillation. Mc Millan Co., London.

¹⁾ Chem. Techn. Ztg. 1904, H. 12.

²⁾ Petr. Rev. X, p. 33, 309. Oest. Chg. 1904, p. 134.

³⁾ Petr. World 1904, p. 724.

⁴⁾ Petr. Rev. XI, p. 505, XI, p. 162.

¹⁾ Naphtha 1904, p. 86, 106. Petr. Rev. X, p. 461.

²⁾ Naphtha 1904, p. 109.

³⁾ J. d. pétrole 1904, No. 12.

⁴⁾ ibid, p. 132.

⁵⁾ Petr. Rev. X, p. 30.

⁶⁾ Chem. Techn. Ztg. 1904, H. 24.

⁷⁾ Zeitschr. f. ang. Chemie 1904, p. 433.

⁸⁾ Petr. Rev. X, p. 11. J. d. pétrole 1904, p. 199.

⁹⁾ Chem. Rev. 1904, p. 203. Zeitschr. f. ang. Chemie

1904, p. 1127.

¹⁰⁾ Oest. Chg. 1904, p. 233 Petr. Rev. X, p. 106.

Nachweis von geblasenen fetten Oelen in Mischungen mit Mineralöl.

Von Dr. J. Marcusson.

Mitteilung aus dem Königlichen Materialprüfungsamt.

Die sogenannten geblasenen fetten Oele werden bekanntlich durch längeres Einblasen von Luft in fette Oele, wie Rüböl und Baumwollsaatöl, bei Temperaturen von 70—120° hergestellt. Sie unterscheiden sich von den ungeblasenen Oelen schon äusserlich durch ihre grosse Zähflüssigkeit, welche der des Rizinusöls nahe kommt, lassen sich von diesem aber leicht durch ihr Verhalten gegen Lösungsmittel unterscheiden, da sie in Alkohol schwer, in Benzin und Mineralölen leicht löslich sind.

Letzteren Verhaltens wegen werden sie vielfach auch als »lösliches Rizinusöl« bezeichnet. Gleichzeitig mit der Zähigkeit steigt beim Einblasen der Luft das spez. Gewicht, die Verseifungs-, Azetyl- und Reichert-Meisslsche Zahl; dagegen sinkt die Jodzahl. Unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs tritt offenbar einerseits Polymerisation ungesättigter Verbindungen, andererseits Sauerstoffaufnahme an der Doppelbindung unter Bildung von Oxysäuren und Laktonen, endlich, wenn auch in untergeordneter Menge,

Spaltung von Doppelbindungen unter Bildung niedrig molekularer flüchtiger Säuren ein.

Die geblasenen Oele sind wegen ihrer hohen Viskosität als Schmieröle geschätzt. Da sie jedoch grosse Neigung zum Verharzen zeigen und verhältnismässig niedrig entflammen, verwendet man sie meistens in Mischung mit Mineralölen. Solche Mischungen werden unter der Bezeichnung »Marineöle« besonders zum Schmieren von Schiffsmaschinen verwendet. Die

Kennzeichnung des fetten Oeles ist in solchen Produkten in üblicher Weise durch Bestimmung von Jodzahl und Molekulargewicht der Fettsäuren meistens nicht möglich, da die Konstanten der geblasenen Oele innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken und, wie aus folgender Tabelle 1 ersichtlich ist, beispielsweise bei geblasenem Rüböl und Baumwollsaatöl die gleichen sein können.

Tabelle 1. **Eigenschaften geblasener und ungeblasener Rüb- und Baumwollsaatöle.**

Art der Probe	Spez. Gewicht bei 15° C (Wasser von 4° C = 1)	Jodzahl	Verseifungs- zahl	Reichert- Meisslsche Zahl	Oxysäuren unlöslich in Petrol- äther etwa %
Reine Rüböle	0,913—0,917	94—106	170—179	0,3	—
Vom Verfasser unter- suchte handelsübliche eingedickte Rüböle	0,968—0,975	46,9—52,3	209,5—217,6	3,8—4,4	24—27,6
Handelsübliche eingedickte Rüböle nach Lewkowitsch	0,967—0,977	47,2—65,3	197,7—267,5 (175,1)	bis 8,8	20,74—24,95
Reine Baumwollsaatöle	0,922—0,925	108—110	191—198	—	—
Handelsübliche ein- gedickte Baumwollsaatöle nach Lewkowitsch	0,972—0,979	56,4—65,7	213,7—224,6	—	26,5—29,4

Um festzustellen, ob in einer Mischung ein geblasenes fettes Oel vorliegt, prüft man zunächst die abgeschiedenen Fettsäuren auf ihre Löslichkeit in Petroläther. Fettsäuren aus unveränderten Oelen, soweit diese für Schmierzwecke in Betracht kommen, lösen sich mit Ausnahme der leicht zu kennzeichnenden Rizinusölsäuren ganz oder fast vollkommen auf, Säuren aus eingedicktem Oel geben entsprechend ihrem höheren Gehalt an Oxysäuren einen mehr oder weniger starken Niederschlag¹⁾, je nachdem, wie lange und bei welchem Wärmegrad das betreffende Oel geblasen war.

Ein weiteres Erkennungsmittel für geblasene Oele bietet die Bestimmung der Reichert-Meisslschen Zahl, welche die beim Blasen infolge oxydierender Spaltung gebildeten flüchtigen Säuren anzeigt. Zur Ermittlung dieser Zahl

bei Gegenwart von Mineralöl verseift man soviel des Gemisches, als 5 g fettem Oel entspricht, mit $\frac{1}{1}$ N alkoholischer Kalilauge unter Zusatz des gleichen Raumteils Benzol, trennt das Unverseifbare nach Spitz und Hönig ab, verdampft den Alkohol aus der Seifenlauge und verfährt mit dem rückständigen Seifenbrei in üblicher Weise. Die blinde Probe ist wie die Bestimmung selbst mit einer Mischung von Benzol und alkoholischem Kali auszuführen. Die Zahl der zur Titration der flüchtigen Säuren verbrauchten Kubikzentimeter Kalilauge bezieht man auf das in der Probe enthaltene fette Oel. Ausser geblasenen Oelen haben bekanntlich nur einige in Schmierölen sich kaum findende Fette, wie Kokosnussöl, Palmkernöl und Butterfett, sowie einige Trane höhere Reichert-Meisslsche Zahlen.

In einzelnen Fällen wird man auch aus der Zähflüssigkeit des Oelgemisches und des nach Spitz und Hönig abscheidbaren reinen Mineralöls Schlüsse auf Gegenwart von eingedicktem

¹⁾ Derartige Niederschläge erhält man auch bei Fettsäuren spontan oxydierter trocknender Oele wie Leinöl und Tran, doch ist deren Anwesenheit meistens leicht festzustellen.

fettem Oel ziehen können. Die ungeblasenen fetten Oele haben mit Ausnahme des Rizinusöls eine Zähigkeit nach Engler von höchstens 15 bei 20° (Baumwollsaatöl 9—10, Rüböl 11—15, meistens nahe bei 13). Beträgt also z. B. der Flüssigkeitsgrad eines Gemisches 30, der des abgeschiedenen reinen Mineralöls 20, so kann die Erhöhung um 10 Einheiten nicht durch normales, sondern nur durch geblasenes fettes Oel bedingt sein. Voraussetzung ist hierbei natürlich Fehlen von fremden Verdickungsmitteln wie Seife, Gelatine und dergleichen.

Die Menge des in einer Oelmischung enthaltenen geblasenen Oeles wird durch Bestimmung des Mineralöls nach Spitz und Hönig ermittelt. Berechnen aus der Verseifungszahl der Mischung ist nicht immer mit genügender Genauigkeit möglich, da die Verseifungszahl der geblasenen Oele innerhalb zu weiter Grenzen schwankt.

Ob in einer Oelmischung ein geblasenes Rüböl oder Baumwollsaatöl vorliegt (diese beiden kommen für Schmierzwecke fast ausschliesslich in Betracht), kann, wie bereits angegeben, durch Ermittlung der Konstanten wie Jodzahl und Molekulargewicht der Fettsäuren nicht ermittelt werden. Aber auch Farbenreaktionen lassen im Stich, da geblasene Baumwollsaatöle bzw. deren Säuren weder die Halphensche, noch die Milliansche Reaktion geben. Die Salpetersäurereaktion (Kaffeebraunfärbung) tritt zwar mit grosser Schärfe ein, wird aber von geblasenem Rüböl in gleicher Weise hervorgerufen.

Dagegen können zur Unterscheidung dienen:

1. Der Geruch der Oelmischungen sowie der Fettsäuren, der in jedem Falle dem der ungeblasenen Oele bzw. deren Fettsäuren nahe kommt.

2. Die Konsistenz der Fettsäuren. Während die Säuren des geblasenen Rüböls,

da vorwiegend ungesättigt, ölig sind und nur geringe feste Abscheidungen zeigen, sind aus geblasenem Baumwollsaatöl abgeschiedene Säuren infolge Gegenwart erheblicher Mengen gesättigter Säuren talgartig fest.

3. Das Verhalten der aus den Fettsäuren herstellbaren Bleiseifen gegen Aether. Der unter 2 angegebenen verschiedenartigen Zusammensetzung entsprechend, lösen sich die Rübölbleiseifen in Aether zum weitaus grössten Teile auf, von Baumwollsaatölbleiseifen bleibt ein beträchtlicher Anteil ungelöst.

Die Menge der aus ätherunlöslichen Bleiseifen abscheidbaren Fettsäuren (Summe von petrolätherlöslichen und petrolätherunlöslichen Säuren) betrug bei fünf geblasenen Rübölen 1,2—20,6 %, bei zwei geblasenen Baumwollsaatölen 32,9—45,8 %.

Die Unterschiede zwischen den beiden Oelarten treten noch schärfer hervor, wenn man von den oxydierten Säuren, deren Menge schwankend und von der Art des Blasens abhängig ist, absieht und nur die Menge der petrolätherlöslichen Säuren vergleicht. Man erhält dann bei den geblasenen Rübölen 0—8,7 bei den geblasenen Baumwollsaatölen 23,3—32,5 % Säure.

Die petrolätherlöslichen Säuren unterscheiden sich nun wieder äusserlich ganz erheblich. Die Baumwollsaatölsäuren sind vollkommen fest, (der Schmelzpunkt wurde in einem Falle zu 54—56° ermittelt); die Rübölsäuren sind ölig bis dicksalbig.

Im einzelnen sei betreffs Verhaltens der Bleisalze gegen Aether auf die beiden folgenden Tabellen 2 und 3 verwiesen.

In Tabelle 3 sind die gesamten Ergebnisse einer gelegentlich ausgeführten physikalischen und chemischen Prüfung zweier Marineöle zusammengestellt.

Tabelle 2.

Lfd. Nr.	Art des Oeles	Aus ätherunlöslichen Bleiseifen gewonnene		
		Gesamtsäuren % ¹⁾	Petrolätherlösliche Säuren % ¹⁾	Petrolätherunlösliche oxydierte Säuren % ¹⁾
1	Geblasenes Handelsrüböl	1,2		1,21
2	desgl.	14,5	5,7	8,8
3	Selbst geblasenes Rüböl	20,6	8,7	11,9
4	Geblasenes Handelsbaumwollsaatöl	32,9	23,3	9,6
5	Selbst geblasenes Baumwollsaatöl	45,8	32,5	13,3

¹⁾ Die Zahlen beziehen sich auf das zur Herstellung der Bleiseifen verwendete Fett.

Tabelle 3. Untersuchung von zwei Marineölen.

Lfd. Nr.	Flüssigkeitsgrad bei		Spez. Gewicht bei 15°	Aufstieg im U-Rohr		Flammpunkt °C (Apparat Pensky-Martens)	Brennpunkt	Säurezahl	Verseifbares Fett etwa %	Mineralöl etwa %	Eigenschaften der ab- geschiedenen Fettsäuren				Bleisalz der benzin- löslichen Fettsäuren in kaltem Aether	Zusammensetzung
	20°	50°		bei	mm						Jodzahl	Molekular- gewicht	Reichert- Meissl'sche Zahl	Gehalt an petrol- ätherunlöslichen Oxy Säuren %		
1	28,2	5,7	0,9177	—3°	19	164	255	2,24	26	74	80,7	272,7	8,05	15,3	völlig löslich	etwa $\frac{3}{4}$ bräunlich- gelbes, schweres Mineralmaschinenöl und $\frac{1}{4}$ geblasenes Rüböl
				—5°	0											
				Oel klar												
2	49,0	7,6	0,971	—15°	20	177	252	1,30	15	85	75,9	272,4	5,04	15,6	desgl.	etwa 85% bräunlich- gelbes, schweres Mineralmaschinenöl und 15% geblasenes Rüböl
				—20°	10											
				Oel klar												

Beiträge zur Petroleum-Untersuchung.

Von Korps-Stabsapotheker Utz, Vorstand der chemischen Abteilung der hygienisch-chemischen
Untersuchungs-Station, Würzburg.

Schon im Jahre 1901 machte das chemische Untersuchungsamt der Stadt Breslau (Jahresbericht über die Zeit vom 1. April 1899 bis 31. März 1900) darauf aufmerksam, dass sich die Kontrolle des Petroleums immer umständlicher gestaltet, weil es schwierig ist, die im Handel befindlichen Sorten zu kennzeichnen. Während man nämlich früher nur zwischen amerikanischem und russischem Petroleum zu unterscheiden hatte, welche beiden Handelsproben auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften leicht voneinander zu trennen waren, kam damals noch das galizische Petroleum hinzu, welches gewisse Eigenschaften mit dem amerikanischen, andere mit dem russischen teilt. Ferner war zu rechnen mit den in Amerika dargestellten überhitzten Oelen, d. h. Petroleumsorten, welche durch Ueberhitzen von Petroleumrückständen gewonnen werden. Dann kam noch hinzu, dass die verschiedenen Handelsorten nicht nur unvermischt in den Handel gelangten, sondern dass vielfach Mischungen verschiedener Petroleumsorten, zum Teil ohne jede nähere Bezeichnung, zum Teil unter Phantasienamen, in den Verkehr gebracht wurden.

Heute kann man getrost behaupten, dass sich die Verhältnisse seit dieser Zeit nicht gebessert haben; im Gegenteil — als Konkurrent des amerikanischen, russischen und galizischen Petroleums tritt jetzt auch noch das rumänische Petroleum in Deutschland auf. Ferner ist bekannt, dass die besseren Sorten von amerikanischem Petroleum im Ursprungslande verbraucht werden, während die minderwertigen Produkte, die zum grossen Teil aus Essenzen und Schwerölen gemischt sind und in ihren Eigenschaften ihren Konkurrenzfabrikaten weit nachstehen, nach Deutschland geliefert werden. Beachtenswert ist noch, dass Mischungen von galizischem mit amerikanischem Oel auf den bei uns gebräuchlichen Lampen sehr gut, meist sogar noch besser wie die amerikanischen Leuchtpetroleumsorten brennen und dass natürlich infolgedessen derartige Mischungen, gegen welche vom ökonomischen Standpunkte aus nichts einzuwenden ist, in Deutschland in grosser Menge verkauft werden.

Von den im Laufe der Zeit bekannt gewordenen Unterscheidungsmitteln für die einzelnen Petroleumsorten sei zunächst dasjenige