

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Zur Kenntniss der Wirkung des Schwefels auf
Kohlenwasserstoffe und des Schwefelgehaltes der Erdöle**

Spanier, Eugen

1910

Experimenteller Teil

[urn:nbn:de:bsz:31-274792](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-274792)

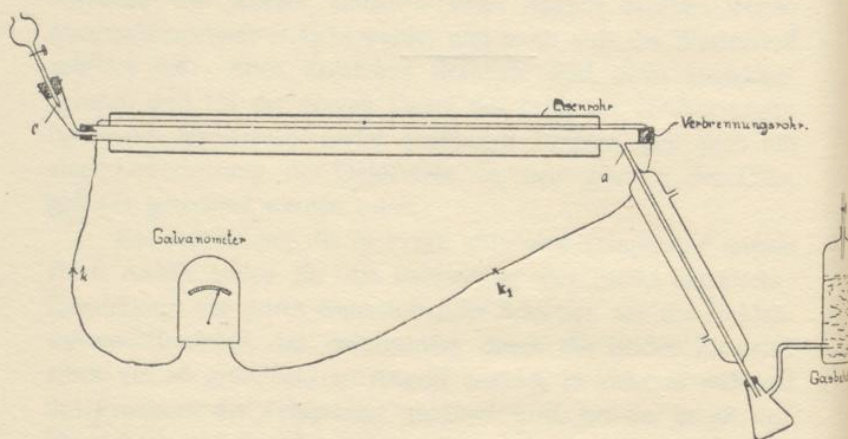
Experimenteller Teil.

Erster Teil.

Versuche zur Bestimmung der Temperaturen, bei welchen die Wasserstoffabspaltung bei gesättigten Kohlenwasserstoffen der Methanreihe beginnt.

1. Versuche mit einzelnen Erdölfractionen.

Um exaktere Anhaltspunkte über die Temperatur zu erlangen, bei welcher die gesättigten Erdölkohlenwasserstoffe Wasser-



stoff abspalten, habe ich die Versuche so angeordnet, dass einzelne Fraktionen amerikanischen Leuchtpetroleums (Kaiseröl), welche mittelst konzentrierter Schwefelsäure von den ungesättigten Teilen befreit worden waren, verdampft und durch eine auf bestimmter Temperatur gehaltene Röhre langsam hindurch geleitet wurden. Die flüssig bleibenden Teile wurden verdichtet, die gebildeten Gase aufgesammelt und analysiert.

Vorstehende Skizze veranschaulicht die Apparatur, in der die Zersetzung der Oele ausgeführt wurde.¹⁾ Ein Verbrennungsrohr aus schwer schmelzbarem Glase ist zweimal mit Asbestpapier umwickelt und in ein Eisenrohr von 2,4 cm lichter Weite eingelegt. Den Raum zwischen äusserer Glasrohr- und innerer Eisenrohrwand füllt die Asbestpackung vollständig aus.

Zum Erhitzen dient ein gewöhnlicher Verbrennungsofen; die Länge des Eisenrohrs entspricht der des Ofens, während die beiden Enden des Glasrohres um je 5 cm aus dem Eisenrohr herausragen. An der linken Seite des Ofens befindet sich ein Tropftrichter, der mittelst Korkstopfens auf ein trichterartig erweitertes Rohr aufgesetzt ist, das die Oele in das Verbrennungsrohr einführt. Die Anordnung mittelst Tropftrichter und Trichterrohr hat den Vorteil, dass man bei c die Tropfen sehen und die Zuflussgeschwindigkeit genau einstellen kann. Die Oeldämpfe durchstreichen das Verbrennungsrohr, in dem durch die sorgfältige Verpackung eine gleichmässige Erwärmung erzielt wird, und treten durch das bei a angeschmolzene Röhrchen und durch einen 40 cm langen Kühler in eine Vorlage, die durch einen Gummischlauch mit einem kleinen Gasbehälter verbunden ist. Die Temperatur der Vorlage beträgt ungefähr 15° C. Da die Löslichkeit von Aethylen und Benzol in Wasser ziemlich beträchtlich ist, so war das für den Gasometer verwendete Wasser durch längeres Durchleiten von Leuchtgas und Zersetzungsgasen von Petroleum gesättigt worden.

Zur Temperaturbestimmung im Rohre diente das Le-Chateliersche Platin-Platinrhodiumelement. Der Draht wurde in Porzellankapillaren gesteckt und kam so zwischen Asbestpackung und äussere Glaswand zu liegen. Die Lötstelle befand sich in der Mitte des Ofens. An den Punkten k und k₁, wo die Enden des Thermometers mit Kupferdraht verbunden sind, wurde mit

¹⁾ Die Zersetzungen wurden unter Vermeidung jeglicher Kontaksubstanz vorgenommen, insofern nicht die Wandungen des Glasrohrs als solche wirken, da es sich nicht darum handelte, die günstigsten Bedingungen zu ermitteln, unter denen Wasserstoff abgespalten würde, sondern ob überhaupt und wann dies ohne beschleunigende Mittel geschähe.

Eis gekühlt. Die Temperaturen liessen sich an einem Millivoltmeter direkt ablesen; mittelst eines bei b in das Rohr eingeführten Stockthermometers wurden bei den Versuchen die Angaben des elektrischen Instrumentes kontrolliert.

Etwa eine Stunde erforderte das Einstellen des Ofens auf die gewünschte Temperatur. Dieselbe blieb innerhalb 10°C konstant, kleine Druckschwankungen in der Gasleitung liessen sich durch Regulieren des am weitesten links befindlichen Brenners ausgleichen.

Bei der Zersetzung der Oele entstanden gasförmige und flüssige Produkte.

Die Untersuchung der Gase führte ich mit der Bunte-Bürette aus bis auf den Wasserstoff, dessen geringer prozentualer Anteil eine Bestimmung nach Hempel¹⁾ mittelst Palladiumoxydul notwendig machte. Die Gase enthielten Kohlensäure, ungesättigte, durch Bromwasser absorbierbare Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff und Methan-Homologe. Da in der atmosphärischen Luft das Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff gleich 21:79 konstant ist, so ergab sich aus dem Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt die Menge des Stickstoffs und durch Abzug des letzteren vom Gasrest der Gehalt an Methanhomologen. Es schien mir nicht erforderlich, die Luft in dem Zersetzungsapparat mittelst eines indifferenten Gases zur Verhütung einer Reaktion mit den gebildeten Produkten zu verdrängen, da durch die ersten Oeldämpfe der grösste Teil der auf 400° — 600° erhitzten, also auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens verdünnten Luft ausgetrieben worden war. Den aus Methan und Homologen bestehenden Gasrest prüfte ich durch Zugeben von Luft und Knallgas und darauffolgendes Explodieren.

Aus der Kontraktion und dem Verbrauch an Sauerstoff ergab sich, dass weder Methan noch Aethan ausschliesslich vorhanden waren. Als Beleg führe ich hier ein Beispiel an: 19,6 ccm eines Gasrestes wurden mit 75,8 ccm Luft und 13,6 ccm Knallgas verdünnt und die Mischung zur Explosion gebracht. Die Gesamt-

¹⁾ Hempel, Gasometrische Methoden (3. Aufl.) 159.

kontraktion nach Absorption der Kohlensäure betrug 19,3 ccm, nach Abzug von 13,6 ccm Knallgas blieben also 5,7 ccm.

Mit den 75,8 ccm Luft waren 15,9 ccm Sauerstoff zugeführt worden, von denen nach der Explosion noch 11,8 ccm mit Pyrogallol absorbiert wurden. Also: die Kontraktion ergab 5,7 ccm, an Sauerstoff waren verschwunden 4,1 ccm, folglich waren 1,6 ccm eines Gases¹⁾ vorhanden, das zu seiner Verbrennung 4,1 ccm Sauerstoff notwendig hatte. 1,6 ccm Methan verbrauchen aber 3,2 ccm Sauerstoff, 1,6 ccm Aethan 5,6 ccm, es liegt also ein Gemisch von mindestens zwei Gasen vor. Dieses qualitative Ergebnis, sowie die Schwierigkeit, beim Arbeiten über Wasser genauere Resultate zu erhalten, veranlassten mich, von einer Identifizierung der Gasrestbestandteile Abstand zu nehmen. Jedenfalls gehören sie der Methanreihe an.

Aus bestem amerikanischem Leuchtpetroleum, sogenanntem Kaiseröl, wurden die zwischen 150° und 200°, 200° und 250°, 250° und 300° siedenden Bestandteile für sich abdestilliert und noch zweimal innerhalb der Siedegrenzen 150°—180°, 200° bis 230° und 250°—280° rektifiziert. Zur Beseitigung etwa vorhandener ungesättigter Verbindungen folgte eine Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure solange, bis auf Zusatz frischer Säure keine Braunfärbung mehr entstand. Entsäuert und getrocknet wurde mit Natronlauge bzw. mit Chlorkalzium. Die auf solche Weise erhaltenen wasserklaren Produkte, die als ein Gemisch von nur gesättigten Kohlenwasserstoffen betrachtet werden konnten, wurden nun der Zersetzung unterworfen.

Das bei der Zersetzung gewonnene Destillat wurde je dreimal mit ca. 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure, dann mit Natronlauge gereinigt, getrocknet und wieder zur Zersetzung verwendet.

Es zeigte sich in der ersten Versuchsreihe, dass das einmal durchgeleitete Oel kleine Veränderungen erlitten hatte und nach Behandlung mit Säure noch Spaltungsprodukte mit labilerem Wasserstoff als das Ausgangsmaterial enthielt.

¹⁾ Wasserstoff war in dem Gasrest nicht enthalten.

I. Fraktion 150°—180°

(umfasst die Glieder C₉ H₂₀ bis C₁₁ H₂₄).

Temperatur	Angewandte Menge Oel in ccm	Dauer des Durchlebens Min.	ccm Destillat	ccm Gas	Zusammensetzung des Gases in %				Zusammensetzung des luftfreien Gases		
					Luft	C _n H _m	C _n H _{2n+2}	H ₂	C _n H _m	C _n H _{2n+2}	H ₂
1) 410°—415°	88	120	85	500	76,2	0,6	23,2	0	2,5	97,5	0,0
					77,6	0,6	21,2	0	2,8	97,2	0,0
2) 460°—470°	80	95	73	600	73,3	2,5	24,2	0	9,4	90,6	0,0
					75,7	2,3	22,0	0	9,5	90,5	0,0
3) 480°—485°	52	155	49	900	56,2	13,8	28,4	1,6	31,5	64,8	3,7
					58,6	13,5	26,9	1,0	32,6	65,0	2,4
4) 460°—470°	43	100	40	500	69,0	5,8	24,7	0,5	18,7	79,7	1,6
					70,5	6,0	23,0	0,5	20,3	77,9	1,8
5) 460°—470°	38	45	37	500	81,9	3,5	14,3	0,3	19,3	79,0	1,7
					79,5	4,0	16,3	0,2	19,5	79,5	1,0
6) 450°—460°	35	45	34	400	84,8	2,1	13,1	0,0	13,8	86,2	0,0
					81,9	1,9	15,6	0,6	10,5	86,2	3,3
7) 600°—610°	32	75	13	mehrere Liter	20,0	45,9	28,6	5,5	57,4	35,7	6,9
					19,5	45,2	30,3	5,0	56,1	37,6	6,3

Die Tabelle lässt erkennen, dass bei den mittleren der oben gewählten Temperaturen im Zersetzungsgase die gesättigten Kohlenwasserstoffe vorherrschen, während von etwa 580° an die ungesättigten überwiegen. Bei 460°—470° (2) haben wir zuerst keinen Wasserstoff, nachdem aber die Oeldämpfe einer höheren Temperatur ausgesetzt wurden (3), trat schon zwischen 460° und 470° Wasserstoff auf (4). Freilich ist bei 4 die Durchgangsgeschwindigkeit von 0,43 ccm pro Minute nur halb so gross, als bei 2; die Oeldämpfe verweilen also viel länger in der heissen Zone. 5 dagegen zeigt wieder, dass bei gleicher Tropfgeschwindigkeit wie bei 2 — 0,84 ccm pro Minute — auch bei 460°—470° Wasserstoff in geringer Menge abgespalten wird. Unterhalb 460° ist dies nicht der Fall. Als untere Grenze der Wasserstoffdissoziation können wir für diese Fraktion die Temperatur 470° annehmen.

In der folgenden Reihe wurde aus dem oben bezeichneten Grunde immer frisches Oel verwendet.

II. Fraktion 150°—180°.

Temperatur	Angewandte Menge Oel in ccm	Dauer des Durchlebens Min.	ccm Destillat	ccm Gas	Zusammensetzung des Gases in %				Zusammensetzung des luftfreien Gases		
					Luft	C _n H _m	C _n H _{2n+2}	H ₂	C _n H _m	C _n H _{2n+2}	H ₂
1) 450°—460°	35	45	32	750	74,8	1,9	23,0	0,3	7,5	91,3	1,2 ¹⁾
					75,2	2,1	22,7	0,0	8,5	91,5	0,0
2) 460°—470°	35	45	33	850	73,8	2,9	23,3	0,0	11,1	88,9	0,0
					74,8	2,5	22,7	0,0	9,9	90,1	0,0
3) 470°—480°	35	45	33	850	76,7	4,2	19,1	0,0	18,0	82,0	0,0
					76,2	4,2	19,6	0,0	17,6	82,4	0,0
4) 480°—490°	35	45	33	1100	68,6	6,5	24,3	0,6	20,7	77,4	1,9
					65,2	6,5	27,6	0,7	18,7	79,3	2,0
5) 490°—500°	35	45	33	1100	76,2	9,0	13,9	0,9	37,9	58,4	3,7
					76,7	9,4	12,9	1,0	40,3	55,4	4,3

Die hier gefundenen Werte zeigen gegenüber denen der Tabelle 1 keinen Unterschied. Wasserstoff findet sich bei 480° bis 490° in den Gasen. Wir erhalten hier den Beleg dafür, dass die in Tabelle 1 unter 4 schon zwischen 460° und 470° beobachtete Wasserstoffentbindung ihre Ursache in der vorhergehenden „Ueberhitzung“ des Oeles auf 480°—485° bzw. der dadurch bewirkten Veränderung hat.

III. Fraktion 200°—230°

(umfasst ungefähr die Glieder C₁₁ bis C₁₃ einschl.).

Temperatur	Angewandte Menge Oel in ccm	Dauer des Durchlebens Min.	ccm Destillat	ccm Gas	Zusammensetzung des Gases in %				Zusammensetzung des luftfreien Gases		
					Luft	C _n H _m	C _n H _{2n+2}	H ₂	C _n H _m	C _n H _{2n+2}	H ₂
1) 460°—470°	50	71	48	400	70,0	4,5	25,5	0,0	15,0	85,0	0,0
					69,5	4,2	26,3	0,2	13,8	86,2	0,0
2) 470°—480°	39	66	36	600	74,8	7,7	17,1	0,4	30,6	67,9	1,5
					74,8	7,8	17,0	0,4	31,0	67,5	1,5
3) 480°—490°	28	40	23	1100	77,6	10,7	11,0	0,7	47,8	49,1	3,1
					76,7	10,6	12,0	0,7	45,5	51,5	3,0
4) 470°—480°	21	33			76,2	7,4	16,1	0,3	31,1	67,6	1,3
					76,7	7,3	15,5	0,5	31,3	66,5	2,2

¹⁾ Da bei gasanalytischen Arbeiten 1° Temperaturerhöhung bereits 0,3 % Fehler ausmacht, und die Luft in einem Laboratorium durch Öffnen der Türe

IV. Fraktion 250° — 280°

(umfasst ungefähr die Glieder C₁₄ bis C₁₆ einschl.).

Temperatur	Angewandte Menge Oel in ccm	Dauer des Durchlebens Min.	ccm Destillat	ccm Gas	Zusammensetzung des Gases in %				Zusammensetzung des luftfreien Gases		
					Luft	C _n H _m	C _n H _{2n+2}	H ₂	C _n H _m	C _n H _{2n+2}	H ₂
1) 450°—460°	50	65	48	850	81,9	4,2	13,9	0,0	23,2	76,8	0,0
					82,4	4,2	13,4	0,0	23,9	76,1	0,0
2) 460°—470°	43	60	41	850	75,7	7,7	16,6	0,0	31,7	68,3	0,0
					76,2	8,0	15,8	0,0	33,6	66,4	0,0
3) 480°—490°	39	55	36	1200	64,8	15,8	18,5	0,9	44,9	52,6	2,5
					64,8	15,5	18,8	0,9	44,0	53,4	2,6
4) 470°—480°	34	50	33	1050	74,3	10,2	15,0	0,5	39,7	58,4	1,9
					73,8	10,0	15,8	0,4	38,2	60,3	1,5
5) 460°—470°	31	45	30	900	81,9	6,8	11,3	0,0	37,6	62,4	0,0
					81,9	6,6	11,5	0,0	36,4	63,6	0,0

Die Versuchsbedingungen sind für die beiden letzten Fraktionen die gleichen; in der Minute gehen 0,7 ccm durch das Rohr. Es zeigte sich die auffallende Erscheinung, dass die gesuchte Temperaturgrenze ebenfalls bei 470°—480° liegt, wie für die Fraktion 150°—180°.

Immerhin scheint die Menge des abgespaltenen Wasserstoffs bei den höheren Fraktionen etwas zuzunehmen, was auf eine etwas früher einsetzende Abspaltung von Wasserstoff bei denselben schliessen lässt. Dieselbe macht sich aber bei den in Frage kommenden geringen Mengen bei der Analyse der Gase noch nicht bemerklich. (Siehe auch bei Hexan.)

Der Vergleich mit Tabelle 1 und 2 ergibt noch ein weiteres. Dort wurde festgestellt, dass das Oel, einmal über 480° erhitzt, schon bei 460°—470° Wasserstoff abgibt. In dem Verhalten der Fraktion 250°—280° (Tab. 4, 5) finden wir für dieses Ergebnis kein Analogon.

Nach diesen Versuchen wäre noch für die Wasserstoffabspaltung — gleiche Erhitzungsdauer vorausgesetzt — unter An-

oder die Nähe einer Flamme solchen Schwankungen stets ausgesetzt ist, können Ausnahmen, wie die vorstehende unbeachtet bleiben.

wendung von Oelfractionen, deren Kochpunkt unterhalb der eigentlichen Kracktemperatur liegt, in der Hauptsache nur die Höhe der Temperatur der Erhitzung massgebend, einerlei ob es sich um niedriger- oder höhermolekulare Verbindungen handelt. Man kann sonach diese Zersetzungstemperatur, 470° bis 480°, als diejenige ansehen, bei welcher die Moleküle der Paraffinreihe innerhalb der festgehaltenen Siedepunktsgrenzen derselben unter dem Druck einer Atmosphäre Wasserstoff abzuspalten beginnen. Bemerkt muss hierzu werden, dass Kolshorn bei langem Kochen von Erdölfraktionen allerdings schon bei niedrigeren Temperaturen Wasserstoffabspaltung nachweisen konnte. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass das Erhitzen gewöhnlich 10 Stunden fortgesetzt wurde, dass der Destillationsrückstand des Erdöls auch sehr hochmolekulare, leicht zersetzliche Kohlenwasserstoffe enthielt, dabei teilweise Umlagerungen der Kohlenwasserstoffgemische stattfinden, auch Ueberhitzung an der von den Flammgasen bespülten Wandung des Destilliergefässes eintreten konnte. Ich habe gerade, um diese Fehlerquellen Kolshorns auszuschliessen, meine Versuche unter anderen, meines Erachtens richtigeren Bedingungen ausgeführt.

2. Versuche mit Heptan.

Die bei den vorhergehenden Versuchen verwendeten Oele bestehen aus einem Gemisch verschiedenartiger Kohlenwasserstoffe der Methanreihe und zwar — gemäss ihrem Kochpunkt — von höherem, die Formel des Nonan meist überschreitendem Molekulargewicht. Um die Temperatur der Wasserstoffabspaltung auch für einen niedriger siedenden Kohlenwasserstoff derselben Reihe und zugleich auch einer möglichst einheitlichen Verbindung festzustellen, wurde Heptan derselben Untersuchung im gleichen Apparat unterworfen.

Als Untersuchungsobjekt benutzte ich ein von der Firma Kahlbaum geliefertes, aus Erdöl isoliertes Heptan, behandelte es dreimal innerhalb 24 Stunden mit konzentrierter Schwefelsäure, entsäuerte und trocknete es in der üblichen Weise. Darauf

wurde fraktioniert und der zwischen 96° C und 100° C siedende Teil aufgefangen (der Siedepunkt des Normalheptans liegt bei 98°).

Temperatur	Angewandte Menge Öl in ccm	Dauer des Durchleitens Min.	Destillat ccm	ccm Gas	Zusammensetzung des Gases in %				Zusammensetzung des luftfreien Gases		
					Luft	C _n H _m	C _n H _{2n+2}	H ₂	C _n H _m	C _n H _{2n+2}	H ₂
1) 470°—480°	47	90	46	100	84,3	0,7	15,0	0,0	4,4	95,6	0,0
2) 480°—490°	10	25	9	50	81,3	2,0	15,7	0,7	10,9	85,5	3,6
3) 500°—510°	39	70			71,9	3,0	24,0	1,1	10,7	85,4	3,9
4) 520°—530°	44	100	42	150	64,8	8,7	22,9	3,6	24,7	65,1	10,2

Also auch bei Heptan findet sich erst in den bei ungefähr 480° gebildeten Spaltungsprodukten Wasserstoff. Der Anteil an ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist geringer als in den aus Petroleum bei der gleichen Temperatur erhaltenen Zersetzungsgasen, was durch den sekundären Zerfall höhermolekularer ungesättigter Spaltstücke leicht erklärlich ist. So ist denn auch aus den Tabellen sofort zu ersehen, dass für irgend eine Temperatur der Gehalt an ungesättigten Bestandteilen im Gase mit dem durchschnittlichen Molekulargewicht der Fraktion zunimmt. Als Beleg diene die folgende Zusammenstellung:

Gehalt der Zersetzungsgase an ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei 470°—480°.

Heptan	4,4
Fraktion 150°—180°	17,8
„ 200°—230°	30,8
„ 250°—280°	39,0

Da nachträglich die Ansicht geäußert wurde, es könnte der während des Zersetzungsvorganges im Rohr befindliche Luftsauerstoff trotz seiner geringen Menge von Einfluss sein auf die Temperatur der Wasserstoffabspaltung in dem Sinne etwa, dass bei Anwesenheit von Sauerstoff die Kohlenwasserstoffe bei der hier eingehaltenen Versuchsdauer leichter Wasserstoff abgeben, prüfte ich das Verhalten von Heptan und Oktan, indem ich deren Dämpfe durch das Zersetzungsrohr, aus welchem mittelst Stickstoff alle Luft beseitigt war, leitete.

Bei diesen letzten Versuchen nahm ich noch eine Aenderung an der Apparatur vor, indem ich statt eines Rohres von 12 mm lichter Weite ein solches von 7 mm verwendete.

Heptan bei Ausschluss von Luft.

Temperatur	Ange- wandte Menge in ccm	Dauer des Durch- leitens in Min.	ccm Gas	% C ₇ H ₁₆	% H ₂
470° — 480°	10	24	70	1,5	0,0
480° — 490°	10	20	70	1,4	0,9

Okтан bei Ausschluss von Luft.

Temperatur	Ange- wandte Menge in ccm	Dauer des Durch- leitens in Min.	ccm Gas	% C ₈ H ₁₈	% H ₂
460° — 470°	10	30	70	1,4	0,0
470° — 480°	10	30	70	1,9	0,6
480° — 490°	10	30	100	1,7	0,8

Okтан erleidet also auch, wie zu erwarten war, zwischen 470° und 480° Wasserstoffdissoziation.

Zeigen nun die zwei letzten Tabellen, dass der Sauerstoff unter den oben eingehaltenen Bedingungen keine Reaktionsbeschleunigung zur Folge hat, so lassen sie auch erkennen, dass die Aenderung in der Weite des Rohres, sowie die Verminderung der Durchgangsgeschwindigkeit — gegenüber Tabelle auf Seite 24 um etwa 25 % — keinen Unterschied in der Zusammensetzung des entstehenden Gases hervorruft.

Zum weiteren Vergleich wurde für die Untersuchung auch ein aromatischer Kohlenwasserstoff, das Benzol, herangezogen. Es wurden jedesmal 35 ccm während 65 Minuten bei 450°—460°, 460°—470°, 500°—510°, 550°—560° und 600°—610° durch das Rohr geschickt. Da die Menge der gasförmig abgeschiedenen Produkte im Verhältnis zu der im Gasometer befindlichen Luft, die aus dem Zersetzungsrohr durch die Dämpfe verdrängt worden war, einen geringen Betrag ausmacht, ergeben sich bei der Umrechnung auf reines Gas sehr grosse prozentuale Unterschiede. Ich sehe deshalb davon ab, die Zusammensetzung der Gase anzuführen und berücksichtige nur den Wasserstoff. Unterhalb 500° C war solcher nicht nachzuweisen, bei 550°—560° fand sich 1%.

Die Grenze der ersten Wasserstoffabsplaltung liegt demnach zwischen 500° und 550° , wahrscheinlich näher an der letzteren Zahl.

Die Tatsache, dass das Benzol innerhalb der beobachteten Temperaturintervalle nur wenig Gas abscheidet, ist ein Beweis dafür, dass ringförmige Anordnung der Atome dem Molekül grössere Widerstandsfähigkeit verleiht. Der Reaktionsvorgang bei Spaltung von aromatischen Kohlenwasserstoffen ist im allgemeinen viel deutlicher zu verfolgen als bei aliphatischen.

Beim Durchleiten von Benzol bei 550° schied sich in der Vorlage ein weisser Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren in Alkohol an seinem Schmelzpunkt 71° als Diphenyl erkannt wurde, und der sich durch Zusammenlagern von zwei Benzolmolekülen, die je ein Wasserstoffatom verloren hatten, bildete.¹⁾

Damit wurden diese Versuche, die im hiesigen chemischen Laboratorium noch fortgesetzt werden, vorläufig abgeschlossen.

Zweiter Teil.

I. Wirkung des freien Sauerstoffs auf Kohlenwasserstoffe bei gewöhnlicher und nicht zu hoher Temperatur.

Die Stärke des Angriffs von Sauerstoff auf die Kohlenwasserstoffe ist natürlich wesentlich verschieden, je nachdem es sich um gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe handelt.

1. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Der gesättigte Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe stellt bekanntermassen ein äusserst widerstandsfähiges und beständiges Gebilde dar, das bei gewöhnlicher Temperatur nur in äusserst geringer Menge und bei höherer Temperatur auch nur wenig dissoziiert ist, wie obige Beispiele beweisen.

¹⁾ An dieser Stelle sei daran erinnert, dass Sabatier und Senderens durch Ueberleiten der Dämpfe von synthetischen Zyklohexanen über Nickel bei 300° unter Wasserstoffabsplaltung ungesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe erhielten. (Comptes rend. 134, 1185—88 [26/5]), Centr.-Bl. 1902 II 16.

Danach ist es auch verständlich, dass sich die Reaktionen der Autoxydation an gesättigten Kohlenwasserstoffen äusserst träg vollziehen, durch gesteigerte Temperatur infolge vergrösserter Dissoziation aber immerhin eine merkliche Beschleunigung erfahren.

Für das eben Gesagte lassen sich drei sehr instruktive Beispiele aus der Literatur anführen.

Bock¹⁾ erhitzte die Fraktion 190°—210° aus pennsylvanischem Petroleum längere Zeit am Rückflusskühler zum Sieden und fand, dass sich nach einigen Wochen Wassertropfen im Kühler festsetzten, trotzdem derselbe durch ein Chlorkalziumrohr gegen das Eindringen von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre geschützt war. Der Kolbeninhalt wies nach acht Wochen Braunfärbung auf, auch hatte sich ein kohligter Bodensatz gebildet. Die kleine Veränderung des Oeles kam dadurch zustande, dass infolge Abspaltung von Wasserstoff, welcher das beobachtete Wasser bildete, ein Teil der ungesättigten Reste zu harzigen, gefärbten Polymerisationsprodukten sich vereinigte, während ein anderer unter weiterer Wasserstoffentziehung einen Abbau bis zur Entstehung von Kohle erlitt. Daneben hatten sich säureartige Produkte gebildet.

Als das Oel in der gleichen Weise mit reinem Sauerstoff behandelt wurde, trat eine viel intensivere Zersetzung ein, die sich in der Bildung von Buttersäure — am Geruch erkennbar — und höherer Homologen derselben geltend machte.

Um die Vorgänge bei der sogenannten langsamen Verbrennung des Pentans und Hexans zu studieren, leitete Stepski²⁾ einen mit diesen Kohlenwasserstoffen karburierten Luftstrom über eine Platinblechrolle, deren Zwischenräume mit einer dünnen Schicht von Asbestwolle ausgelegt waren. Durch eine kleine Flamme wurde die in einem Glasrohr befindliche Rolle in schwachem Glühen erhalten.

In den Kondensationsprodukten fanden sich relativ viel Wasser und Formaldehyd, in dem entstandenen Gase geringe

¹⁾ Inaug.-Diss. 1880 (Freiburg).

²⁾ Monatshefte f. Chem. 192 (23) 773.

Mengen Kohlenoxyd, Aethylen, Propylen, Butylen, Amylen und Butadien, bei Anwendung von Hexan ausserdem noch Hexylen. Auch hatte sich eine schwache Kruste von Kohle am Platin festgesetzt. Die aus diesem Versuch erzielten Resultate zeigen grosse Aehnlichkeit mit denen von Bock.

In beiden Fällen findet sich Wasser als Endprodukt des ersten Angriffs von Sauerstoff, dann andere sauerstoffhaltige Verbindungen und Kohle. Dass Stepski bei Anwendung von Kontaktmitteln (Platin und Asbest) eine viel intensivere Zersetzung erhielt, ist ohne weiteres verständlich.

Dass auch zyklische Kohlenwasserstoffe gegenüber molekularem Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur eine gewisse Reaktionsfähigkeit besitzen, wurde zuerst von Graebe und Guye¹⁾ am Tetrahydronaphtalin beobachtet. Eingehend beschäftigte sich Weger²⁾ mit den Veränderungen, die Hydrinden, Tetrahydronaphtalin und die drei Kumole bei längerem Stehen an der Luft und Licht erleiden, und stellte als Ergebnis seiner Versuche fest, dass die untersuchten Objekte nach einigen Monaten geringe Mengen Sauerstoff aufgenommen hatten und ungesättigte mit Schwefelsäure absorbierbare Anteile enthielten. Desgleichen konnten Körper mit Säureeigenschaften nachgewiesen werden.

Im Dunkeln und unter Luftabschluss blieben die Kohlenwasserstoffe im Laufe sehr langer Zeit ganz und gar unverändert, woraus folgt, dass Mitwirkung des Lichtes an dem Zustandekommen dieser Reaktionen wesentlich beteiligt ist.

Engler und Weissberg führen auch diese Autoxydationsvorgänge auf die Abstossung von Wasserstoff zurück.³⁾

2. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Unter Zugrundelegung der Annahme einer schwachen Dissoziation bei gesättigten Kohlenwasserstoffen müssen Körper vom Typus des Aethylens und Azetylens entsprechend ihrem

¹⁾ Berl. Ber. 1883 (16) 3028.

²⁾ Berl. Ber. 36 (1903) 309.

³⁾ Eingehende Versuche über Autoxydation von Kohlenwasserstoffen des Erdöls, auch von Benzolhomologen siehe bei Charitschkow (Chem.-Ztg. 1909, 1165).

ungesättigten Charakter weit schneller Sauerstoff addieren und unter Abgabe von Energie in ein stabileres System übergehen. Amylen und Hexylen, die kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Sauerstoff im Licht gestanden waren, zeigen starke Peroxydreaktion¹⁾ und geben bei der Destillation einen Rückstand, der Säure und Oxydationsprodukte anderer Art enthält.²⁾

Den quantitativen Verlauf der oxydierenden Eigenschaften von Kohlenwasserstoffperoxyden gegenüber anderen Substanzen bewiesen Engler mit seinen Mitarbeitern, Weissberg, Frankenstein und anderen durch das Verhalten von Terpentinöl, Amylen und besonders auch von Hexylen,³⁾ das mit einer Lösung von indigосchwefelsaurem Natrium gemischt und einige Zeit mit Sauerstoff behandelt wurde. Es ergab sich, dass das Hexylen unter Annahme der Anlagerung von Sauerstoff quantitativ in ein Peroxyd übergeführt wurde, wobei der aus einem solchen Molekül Peroxyd hälftig abgegebene Sauerstoff die Oxydation eines Moleküls Indigo bewirkte.

Ebenso wie sich die Hälfte eines solchen Peroxydsauerstoffs auf eine fremde Substanz, wie Indigoblau, übertragen lässt, kann er auch auf ein Molekül des noch nicht in Peroxyd übergegangenen Hexylens selbst oxydierend einwirken, was ebenfalls durch viele andere Beispiele bewiesen ist.

Bei einem Vergleich der autoxydierenden Wirkung des Sauerstoffs gegenüber gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen gelangen wir sonach zu folgendem Ergebnis:

An Paraffinen vollzieht sich die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur äusserst langsam, während Körper mit freien Valenzen

1) Engler-Weissberg p. 78 u. 79.

2) Engler u. Frankenstein, Berl. Ber. 34 (1901) 2931.

3) Die beim Erhitzen von Erdölkohlenwasserstoffen durch Einleiten von Luft bei Gegenwart von Alkali entstehenden Produkte suchte Schaal (D.R.Pat. 32705, Berl. Ber. 18 [1885] III 680) für die Seifenfabrikation nutzbar zu machen. Wie weit sich dieses Verfahren bewährt hat, entzieht sich meiner Kenntnis. Auch für die Herstellung künstlicher Asphalte existieren Verfahren, die auf demselben Prinzip beruhen. Siehe Köhler: Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte (1904) p. 74.

mit relativ grosser Geschwindigkeit Peroxyde bilden. An den zunächst entstehenden Produkten treten weitere Umsetzungen ein, die einen Abbau derselben unter Bildung von Wasser und anderen Oxydations- und Spaltungsprodukten zur Folge haben.

Es soll hier darauf hingewiesen werden, dass die Autoxydation in vielen Fällen auch die Bildung von Polymeren veranlassen kann, eine Wirkungsweise, für welche eine gute Erklärung bis jetzt nicht gegeben werden kann.

II. Wirkung des Schwefels auf Kohlenwasserstoffe.

Eine Reihe von Tatsachen, die in dem Verhalten des Schwefels zu Petroleum zum Teil schon vor langer Zeit beobachtet wurden, berechtigen zu der Annahme, dass das im periodischen System dem Sauerstoff am nächsten stehende Element wie bei vielen anderen Reaktionen so auch hier eine gewisse Aehnlichkeit zeigt.

1. Wirkung auf gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Ueber die Wirkung des Schwefels auf gesättigte Kohlenwasserstoffe ist bis jetzt noch wenig Sicheres bekannt. Da, wie zum Beispiel bei der Wirkung des Schwefels auf Paraffin in der Wärme, starke Reaktion unter Schwefelwasserstoffentwicklung beobachtet wurde, liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, dass die starke Reduktion nicht die Folge eines direkten Angriffs des Schwefels auf das gesättigte Molekül, vielmehr auf die beim Erhitzen gebildeten labilen ungesättigten Spaltstücke des Paraffins ist, wovon noch weiter unten die Rede sein wird.

Um einen exakten Vergleich zu erhalten zwischen der Oxydationsfähigkeit bzw. der primären Wasserbildung bei der Wirkung von Sauerstoff auf gesättigte Kohlenwasserstoffe einerseits, der sulfurierenden Wirkung des Schwefels unter Bildung von Schwefelwasserstoff andererseits, liess ich auf den reinen gesättigten Kohlenwasserstoff, Hexan, Schwefel unter längerem Kochen einwirken. Da ein Vorversuch des Kochens von Hexan mit Schwefel am aufrecht stehenden Kühler ergeben hatte, dass

keine Reaktion eintritt, was bei dem niederen Kochpunkt des Hexans zu erwarten war, habe ich denselben Versuch im zugeschmolzenen Rohr bei höherer Temperatur ausgeführt.

Es wurden 12 g Hexan mit 10 g Schwefel im zugeschmolzenen Rohr 24 Stunden lang auf 210° erhitzt.

Nach dem Öffnen zeigte ein mit Bleiazetat getränkter in die Bombe eingehängter Papierstreifen erst nach etwa einer Minute die Gegenwart von Schwefelwasserstoff an. Bei der Destillation ging das so behandelte Hexan mit Ausnahme einer Spur eines teerigen Rückstandes bei dem ursprünglichen Siedepunkt als wasserklare Flüssigkeit über, es war also fast unverändert geblieben.

Die intensive Schwefelwasserstoffentwicklung beim Kochen von Paraffin mit Schwefel hatten schon Johnstone und Fletscher¹⁾ zur Darstellung dieses Gases für Laboratoriumszwecke in Vorschlag gebracht. Das Paraffin ist zwar ein Gemisch von gesättigten Kohlenwasserstoffen, doch erleidet dasselbe beim Erhitzen auf seinen Siedepunkt, der bei oder über 300° liegt, eine teilweise Zersetzung in gesättigte und ungesättigte Spaltstücke,²⁾ so dass anzunehmen ist, dass die starke Schwefelwasserstoffentwicklung auf einer Primärbildung von ungesättigten olefinischen Spaltstücken beruht. Für die merkwürdige Erscheinung, dass bei der Darstellung von Schwefelwasserstoff aus Paraffin mit Schwefel gelegentlich eine äusserst heftige Entwicklung¹⁾ des Gases eintrat, die selbst bis zur Verpuffung führte, hat man bis jetzt keine Erklärung gefunden. Ein Vergleich der analogen Verhältnisse bei der Reaktion von Sauerstoff mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen scheint geeignet, Anhaltspunkte für die Deutung des fraglichen Vorgangs zu bieten.

2. Wirkung des Schwefels auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Auch bei Anlagerung von molekularem Sauerstoff an Kohlenwasserstoffe bilden sich Verbindungen (Peroxyde), welche

¹⁾ Jahresber. über die Fortschritte der Chemie 1879, 203.

²⁾ Berl. Ber. 30 (1897) 2908 (Engler).

durch weitergehende innere Oxydationsvorgänge sich explosionsartig zersetzen.

So zerfallen die durch direkte Sauerstoffaddition bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten Peroxyde der Fulvene, und, wie neuerdings durch Staudinger und Klever¹⁾ nachgewiesen wurde, auch der Ketene unter heftiger Explosion in weitgehende Oxydationsprodukte. Gleiches Verhalten zeigen bekanntlich auch andere auf indirektem Wege erhaltene organische Peroxyde. Noch explosiver sind die Ozonide, welche molekulares Ozon ein- oder mehrmals angelagert enthalten.

Um die Wirkung von Schwefel auf einen reinen ungesättigten Kohlenwasserstoff zu studieren, brachte ich Hexylen, wie oben beim Hexan angegeben, mit Schwefel zusammen und erhitze einige Zeit auf Siedetemperatur. Auch hier genügte die Siedetemperatur nicht, um eine Reaktion herbeizuführen. Eine fast vollständige Zersetzung dagegen erlitt das Hexylen, als es im zugeschmolzenen Rohr auf 210° 24 Stunden lang erhitzt wurde: Beim Öffnen entströmte der Bombe eine sehr grosse Menge Schwefelwasserstoff; der Inhalt hatte eine dunkelbraune Farbe angenommen.

Zu Beginn der Destillation entwich der gelöste Schwefelwasserstoff, während der ganzen Dauer derselben bildete sich dieses Gas immer wieder. Von der ursprünglich vorhandenen Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 68° waren nur etwa 2 cc übrig geblieben, das Thermometer stieg kontinuierlich, die Vorlage füllte sich mit einem braungelben, widerlich riechenden, teerigen Destillat, und es hinterblieb ein kohliges Rückstand.

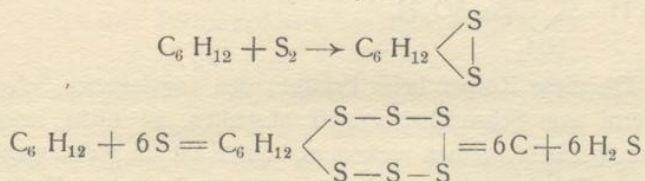
Wenn nach diesen Versuchen vermutet wurde, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit höherem Kochpunkt als das Hexylen beim Erhitzen mit Schwefel auf entsprechende Temperatur auch ohne Anwendung des zugeschmolzenen Rohres Schwefelwasserstoff entwickelten, so bestätigte sich diese Annahme. Die Schmieröle, deren Komponenten grossenteils zu den Olefinen, aliphatischen oder zyklischen, gehören, geben mit Schwefel im Oelbad erhitzt ungefähr bei 180° Schwefelwasserstoff

¹⁾ Berl. Ber. 39 (1906) 968.

ab, und zwar zeigen die von mir untersuchten, zwei deutsche, ein russisches und ein pennsylvanisches in diesem Punkte Uebereinstimmung.

Es mag hier auch die vor kurzer Zeit von Capelle¹⁾ gemachte Beobachtung erwähnt werden, wonach beim Ueberleiten von Azetylen über erhitzten Schwefel eine Reaktion eintritt, die unter Aufspaltung des Azetylens zur Bildung von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Thiophen führt.

Nach Analogie der Anlagerung des Sauerstoffs an ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu Peroxyden ergibt sich, dass bei Anlagerung eines oder mehrerer Moleküle Schwefel an einen ungesättigten Kohlenwasserstoff und darauffolgendes Erhitzen Schwefelwasserstoffabspaltung eintritt und als weitere Folgerung, dass die Bildung von Schwefelwasserstoff umso energischer erfolgt, je grösser die Anzahl der vom Molekül aufgenommenen Schwefelatome ist. Es bilden sich eben, gerade wie bei der Anlagerung des Sauerstoffs, bei der Einwirkung des Schwefels Persulfide, die bei diesem Element bekanntlich sehr leicht zu Polysulfureten führen, und die in gewissem Sinne den Ozoniden und noch höheren Sauerstoffstufen entsprechen.

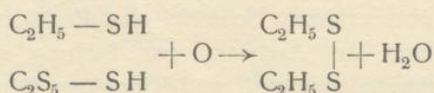


Für die stürmische H₂S-Entwicklung beim Paraffin bietet sonach die Annahme der intermediären Bildung von Polysulfiden eine befriedigende Erklärung, und es wäre nur noch zu prüfen, inwieweit eine Wahrscheinlichkeit für die Bildung solcher Polysulfide, wie sie für unorganische Verbindungen, insbesondere für den Wasserstoff selbst schon lange bekannt sind, auch für organische Körper besteht. Diese Verhältnisse sind in der organischen Chemie bisher weniger untersucht worden, doch lenken sie in neuester Zeit im Zusammenhang mit dem sehr

¹⁾ Bull. soc. chim. 1908, 4. Reihe Bd. 3/4 150 u. Chem.-Ztg. 1908 Rep. 258.

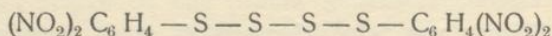
eifrig betriebenen Studium der Schwefelfarbstoffe die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr und mehr auf sich.

In der aliphatischen Reihe kennt man Disulfide, die aus Merkaptanen durch Einwirkung eines schwachen Oxydationsmittels entstehen:

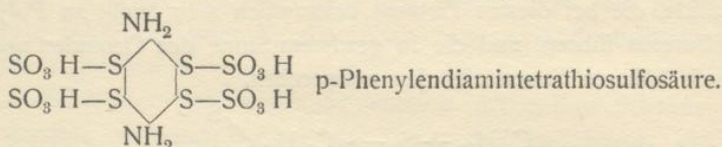


Auch in der aromatischen Reihe wurden bis jetzt mehrere Fälle von Polysulfidbildung festgestellt.

Blanksma¹⁾ erhielt aus o-Dinitrobenzol und Natriumthiosulfat ein o—o Dinitrodiphenyltetrasulfid



Erwähnt sei auch noch, dass Green und Perkin²⁾ allerdings ein anders konstituiertes Tetrasulfid aus p-Phenylendiamin mit Natriumthiosulfat und Natriumbichromat hergestellt haben:



Ob diese Körper beim Erhitzen den angelagerten Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff abspalten, ist nicht bekannt, dass es aber bei einzelnen vorkommt, konnte ich am Melanogenblau und am Thiogenviolette (mit Bleiazetat) nachweisen. Und dass ganz allgemein organische Schwefelverbindungen unter Abgabe von Schwefelwasserstoff zerfallen, zeigt schon das Verhalten des Eiweisses bei fermentativer Zersetzung, wobei der Schwefel grösstenteils als Schwefelwasserstoff austritt.

Das Studium der Beziehungen des Schwefels speziell zum Erdöl hat eine Reihe wichtiger Ergebnisse gefördert, die zeigen, welche tiefgreifende Veränderungen infolge Wechselwirkung der beiden Stoffe vor sich gehen.

¹⁾ Chem. Centr.-Bl. 1901, I 1365.

²⁾ Chem. Centr.-Bl. 1903, II 1328.

Charitschkoff¹⁾ hat, angeregt durch das Vorkommen einer braunkohleähnlichen Kohle in dem Petroleumgebiet des Kaukasus, deren Entstehung aus pflanzlichen Resten auf Grund der geologischen Verhältnisse ausgeschlossen ist, durch Laboratoriumsversuche nachgewiesen, dass der Schwefel einen Abbau der Kohlenwasserstoffe bis zur Bildung von Kohle durch Wasserstoffentziehung herbeiführen kann. Als Zwischenprodukte entstehen dabei Kohlenwasserstoffe mit abnehmendem Wasserstoffgehalt, die ihrerseits eine ausserordentliche Polymerisationsfähigkeit besitzen und nach Charitschkoff zur Entstehung jener hochmolekularen, in jedem Erdöl sich findenden Körper führen, die wir in zähflüssiger Form als Berg-Teer, in fester als Asphalt bezeichnen. Der Umstand, dass beträchtliche Mengen freien Schwefels und Erdöl als fast ständige, gemeinsame Begleiter des Asphaltes beobachtet worden sind, weist nach Kayser²⁾ von selbst auf eine Entstehung des Asphalts aus Erdölbestandteilen und Schwefel oder dessen Verbindungen hin.

Für den Wasserstoffabbau der Kohlenwasserstoffe durch Schwefel spricht auch die wiederholt beobachtete Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Schwefel auf verschiedene Petrol-Kohlenwasserstoffe (Naphtene).

Markownikow und Spady³⁾ erhitzten Oktonaphten, das, wie Aschan nachgewiesen hat, als ein Trimethylpentamethylen betrachtet werden muss, im zugeschmolzenen Rohr mit Schwefel. In dem Endprodukt, das sehr viel Schwefelwasserstoff enthielt, konnten sie m-Xylol nachweisen. Nononaphten, in der gleichen Weise behandelt, ging in Pseudokumol über. Peckham⁴⁾ liess auf einen Asphalt, aus dem die leichtsiedenden Bestandteile durch Destillation entfernt waren, solange Schwefel einwirken, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich. Nach der Behandlung mit Salpetersäure konnte er aus dem Gemisch Styphnin-

1) Chem.-Ztg. 1903, II 731.

2) Köhler, Asphalte p. 74.

3) Berl. Ber. 1887 (20) 1850.

4) Köhler, Asphalte p. 88.

säure isolieren, während das ohne Zusatz von Schwefel gekochte Ausgangsmaterial keine aromatischen Substanzen enthielt.

Diese Beobachtungen veranlassten mich zu der Untersuchung, ob auch aus Hexan unter ähnlichen Bedingungen wie oben ein aromatischer Kohlenwasserstoff sich bilden könne. Ein aus Petroleum gewonnenes Hexan von Kahlbaum wurde mit H_2SO_4 und Natronlauge gereinigt und rektifiziert. Dann wurden je 10 g in zwei Bomben gefüllt, zur einen 10 g Schwefel zugesetzt und beide Rohre im Bombenofen 48 Stunden lang auf 400° erhitzt. Nach Behandlung mit Salpeterschwefelsäure (1:2) trat in dem mit Schwefel erhitzten Hexan der charakteristische Geruch der aromatischen Nitroverbindungen auf. Beim Verdünnen des Säuregemisches musste dann das mutmassliche Nitroprodukt ausfallen. Dies trat jedoch nicht ein und auch beim Reduzieren mit Zinnchlorür und Salzsäure und Behandeln mit Chlorkalk blieb die Mauveinreaktion aus. Zweimalige Wiederholung des Versuchs führte zu keinem positiveren Ergebnis.

Dritter Teil.

Die Schwefelverbindungen des Erdöles.

Wir haben im vorhergehenden Kapitel gesehen, dass die Untersuchung der Reaktionen zwischen Schwefel und den Bestandteilen des Erdöls einerseits über seine Zusammensetzung, andererseits aber auch über gewisse Veränderungen, welche dasselbe in der Natur erlitten hat, Aufschluss geben kann. Man darf den Schluss ziehen, dass solche Veränderungen auch im Rohöl von statten gegangen sind, bzw. gehen, da der Schwefel aus dem Boden teils in freier Form, teils in Form von Schwefelverbindungen, die bei der Zersetzung von pflanzlichem oder tierischem Eiweiss entstehen, in dasselbe gelangen kann. Ganz besonders dürften dabei die sogenannten Schwefelalgen durch ihre reduzierende Wirkung auf Sulfate während der ersten Bildungsperiode des Erdöls die Bildung freien Schwefels und das spätere Hineingelangen desselben in das Erdöl veranlasst haben.

Auf Grund eines umfangreichen Analysenmaterials lässt sich denn auch sagen, dass ein völlig schwefelfreies Rohöl nicht existiert. Manche enthalten ein und mehr Prozente.

Ein Kriterium für Anwesenheit von Schwefel, das alle Rohöle zeigen, ist das Auftreten von Schwefelwasserstoff beim Erhitzen derselben, nachdem man die niedrigen Fraktionen abdestilliert hat. Da dieses Gas in Rohölen in freiem Zustand verhältnismässig selten angetroffen wird, müssen wir uns seine Entstehung durch die bei der gesteigerten Temperatur erfolgte Einwirkung des Schwefels auf die Kohlenwasserstoffe erklären, oder durch die Zersetzung von sehr unbeständigen Sulfiden und Polysulfiden nach Art der Zersetzung der Oxyde und Peroxyde. Auch die Annahme, dass noch andere labile Schwefelkörper zugegen sind, die unter Abgabe von Schwefelwasserstoff zerfallen, ist nach Obigem in manchen Fällen nicht von der Hand zu weisen.

Es sei hier nur auf die Thioglycerine¹⁾ hingewiesen; das Monothioglycerin spaltet bei 125°, das Dithioglycerin bei 130° und das Trithioglycerin bei 140° Schwefelwasserstoff ab. Diese Beispiele beweisen auch, dass mit zunehmendem Schwefelgehalt die Schwefelwasserstoffabspaltung nicht immer erleichtert wird. Ebenso wie die Thioglycerine werden auch andere Verbindungen, Thioessigsäure, Thioglykolsäureäthylester unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerlegt.²⁾

Mit den hier genannten Gruppen, die für die Rohöle in Betracht kommen können, sind indessen noch nicht alle Möglichkeiten erschöpft. Wie wir weiter unten sehen, existieren Schwefelkörper, die so indifferent sind, dass sie sowohl der Einwirkung von Metalloxyden, wie von Säure und Lauge widerstehen und die deshalb nach den gewöhnlichen Reinigungsmethoden nicht aus dem Erdöl entfernt werden können.

Einen Punkt von grosser Wichtigkeit bietet für die Leuchtölfabrikation die Herstellung eines Produktes, das möglichst frei von Schwefel ist, da ein grosser Gehalt an solchem reichliche Bildung von schwefliger Säure und Schwefelsäure, damit Verschlechterung

¹⁾ Beilstein, Hdbch. der org. Chemie 1893, I 353.

²⁾ Beilstein, Hdbch. der org. Chemie 1893, I 874.

der Luft in den Wohnräumen verursacht, ausserdem aber auch gewisse Schwefelverbindungen, Merkapthane und die „Skunks“, dem Petroleum einen äusserst widerlichen Geruch verleihen. Die Aufmerksamkeit, die man diesen Körpern schenkte, richtete sich eigentlich mehr auf ihre Beseitigung als auf Erforschung ihrer chemischen Natur. Der Mangel an stark schwefelhaltigen Oelen bis vor einigen Jahren in Europa, die Schwierigkeit, die so leicht zersetzlichen Bestandteile zu isolieren, dann die Beschäftigung der Erdölforschung mit anderen, meist genetischen Fragen brachten es mit sich, dass diese Körper von seiten der Wissenschaft fast ganz ignoriert wurden. Abgesehen von einigen wenigen Arbeiten, die sich speziell mit den Schwefelverbindungen des Erdöls befassen, finden sich in der Literatur nur zerstreut Angaben über diesen Punkt. Und da es an einer auch nur annähernd übersichtlichen Zusammenstellung dieser Verbindungen vollständig fehlt, gebe ich im folgenden Abschnitt eine Uebersicht über die einschlägigen Publikationen.

Schwefel.

Freier Schwefel wurde beobachtet im Erdöl von Canada large spring,¹⁾ in den rumänischen Oelen²⁾ und in dem von Beaumont (Texas)³⁾; in einem Kesselwagen,⁴⁾ der mit Texasöl gefüllt war, hatte sich eine wachsartige Substanz ausgeschieden die zu 63,63 % aus amorphem Schwefel,

6,81 % „ kristallinischem Schwefel,

29,56 % „ Rohpetroleum

bestand.

Schwefelwasserstoff.

Unter den Erdölen, die Schwefelwasserstoff enthalten, werden das von Salsomaggiore (Italien)⁵⁾, von Pagorzyn

¹⁾ Proc. Amer. Phil. Soc. 36 (1897) 108.

²⁾ Bourqui, Chem. Rev. der Fett- u. Harz-Ind. 8 (1901) 210.

³⁾ Kissling, Chem.-Ztg. 1902 (490) und Richardson u. Wallace, Journ. Soc. Chem. Ind. 21 (1902) 316.

⁴⁾ C. F. Thiele, Chem.-Ztg. 1902, 896.

⁵⁾ Vender, Chem.-Ztg. Rep. 1895, 61.

(Galizien),¹⁾ von Petrolea (Canada)²⁾ und das aus Ohio genannt. Viel davon ist im Beaumontöl (Texas)³⁾, das frisch 2,16 % Schwefel, nach Durchblasen eines Luftstromes noch 1,75 % enthält. Nach C. F. Thiele⁴⁾ wird in Amerika der Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Dampf entfernt. Von den Oelen, die bei der Destillation Schwefelwasserstoff entwickeln, sind erwähnt: das von Gernsah (Aegypten),⁵⁾ von Baku,⁶⁾ aus Kalifornien⁷⁾ (schon unter 100°) und aus Oelheim⁸⁾ (von 250° ab).

Merkaptane.

Merkaptane sind bis jetzt nur im Bakuöl in geringen Mengen nachgewiesen.⁹⁾

Alkylsulfide.

Mabery¹⁰⁾ war der erste, der die Schwefelverbindungen des Ohioöls einer eingehenden Untersuchung unterwarf. Der von ihm hierbei eingeschlagene Weg war folgender: durch Behandlung des Rohöls mit konzentrierter Schwefelsäure wurden die Schwefelverbindungen in Lösung gebracht, die verdünnte saure Lösung mit Bleikarbonat oder Aetzkalk neutralisiert; die dabei gebildeten Salze zersetzten sich bei der Destillation mit Wasserdampf, und es gingen die ursprünglichen Schwefelverbindungen in Form eines gelben in Wasser unlöslichen Oeles über. Das Destillat wurde fraktioniert und die einzelnen Anteile mit alkoholischem Quecksilberchlorid versetzt: die gebildeten kristallinen Additionsprodukte entsprachen nach Zusammensetzung den Quecksilberverbindungen der Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Butylsulfids. Nach diesen Angaben hatten sich die Sulfide in Schwefel-

¹⁾ Nawratil, Dingl. pol. Journ. 246 (1882) 423.

²⁾ Mabery, Proc. Amer. Acad. 31 (1894) 17 u. 43.

³⁾ Journ. Frankl. Inst. 162 (1906) 115 und Chem.-Ztg. 1901, 175 u. 433

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1902, 1896.

⁵⁾ Kast u. Kunkler, Dingl. pol. Journ. 278 (1890) 34.

⁶⁾ Kwiatkowski, Anlgt. zur Verarbeitung der Naphta 1904, 12.

⁷⁾ Peckham, Proc. Am. Phil. Soc. 36 (1897) 108.

⁸⁾ Krämer, Verhandlungen des Vereins zur Förderung des Gewerbe-Fleisses 64 (1885) 295.

⁹⁾ Kwiatkowski, Anleitg. etc. I. c. 12.

¹⁰⁾ Berl. Ber. 22 (1889) 3303.

säure zu Sulfosäuren gelöst, dann Kalk- bzw. Bleisalze gebildet, die durch den Wasserdampf zersetzt wurden unter gleichzeitiger Reduktion bzw. Regeneration zu Sulfid.

Kast und Lagai¹⁾ wollten nach diesem Verfahren aus Elsässischem Rohöl die Schwefelverbindungen isolieren. Da es ihnen nicht gelang, mit Schwefelsäure einen Körper zu extrahieren, mussten sie annehmen, dass die in Frage stehenden Verbindungen des Pechelbronner Oels einem anderen Typ angehören, und so griffen sie zu einem Ohioöl, um hieran das Verhalten der Sulfide näher kennen zu lernen. Das in ihren Händen befindliche Produkt enthielt aber ebensowenig wie das deutsche Oel Verbindungen, welche das genannte Verhalten mit Schwefelsäure und Kalk zeigten, und schliesslich stellten sie an reinem Aethylsulfid fest, dass es zwar von konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen wird, durch Neutralisieren oder Verdünnen derselben jedoch sich unverändert ausscheidet. In einer Erwiderung an Kast und Lagai hielten Mabery und Smith²⁾ ausdrücklich ihre gemachten Angaben mit dem Hinweis, dass nicht alle Ohioöle gleich seien, aufrecht und drängen uns somit zu der Annahme, dass in dem von ihnen untersuchten Oel Alkylsulfide von der gleichen empirischen Zusammensetzung wie die uns bekannten, jedoch von anderer chemischer Konstitution und demgemäss anderen Eigenschaften enthalten sein müssen.

Thiophene.

Mülhaeuser³⁾ ist der Ansicht, dass von Sulfiden im Ohioöl nicht die Rede sein könne. Die von Schwefelsäure aufgenommenen Körper seien entweder Thiophene oder Sulfide der Acetylenreihe. Er hält es für wahrscheinlich, dass in den bezüglichen Verbindungen nicht Glieder einer homologen Reihe, sondern verschiedene Typen vorliegen. Zum Beweise dafür dient ihm die Tatsache, dass beim Entschwefeln nach Fraschs Verfahren mit Kupferoxyd nur ein Teil des Schwefels sich entfernen

¹⁾ Dingl. pol. Journ. 284 (1892) 69, s. a. Chem.-Ztg. 1896, II 515.

²⁾ Berl. Ber. 28 (1895) 787 Ref.

³⁾ Dingl. pol. Journ. (1894) 292 p. 11.

lässt, erst durch nachfolgende Behandlung mit Säure gelingt es, dem Oel den noch restierenden Schwefel fast ganz zu nehmen.

Henry¹⁾ schreibt den Geruch des Petroleums Gliedern der Thiophenreihe zu, die jedoch kaum im Rohöl schon vorhanden seien, vielmehr bei der Destillation sich aus Aethylenkohlenwasserstoffen bilden.

Girard²⁾ hat bei der Destillation von russischem Erdöl das Auftreten von Thiophenhomologen: Thiotolen und Dimethylthiophen beobachtet; er bestreitet, dass sie sich auch in amerikanischem Oel bilden können.

Krämer³⁾ ist der Ansicht, dass im Erdöl von Oelheim und Pechelbronn thiophenartige Stoffe zugegen seien, gestützt auf die Beobachtung von V. Meyer und Nahnsen,⁴⁾ wonach Thiophen beim Ueberleiten von Petrolbenzin über glühenden Schwefelkies entsteht.

Charitschkoff⁵⁾ hat im Benzin der Naphta von Grosny Thiophen in ganz geringen Mengen (1:10 Mill.) kolorimetrisch nachgewiesen; ausserdem sind nach seiner Ansicht Thioäther (also Sulfide) zugegen.

Gewisse rumänische Oele geben nach den Untersuchungen von Edeleanu und Filiti⁶⁾ die Thiophenreaktion (mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure), besonders die von Bustenari.

Thiophane.

Eine bisher unbekannte Klasse von Schwefelverbindungen entdeckte Mabery⁷⁾ gelegentlich der Untersuchung eines canadischen Rohöls. Zur Isolierung derselben bediente er sich des Quecksilberchlorids, mittelst dessen er schön kristallisierende Additionsprodukte erhielt. Es sind Glieder einer homologen Reihe, in der das Verhältnis von Kohlenstoff, Wasserstoff und

¹⁾ Chem.-Ztg. 1906, Rep. 476.

²⁾ Petroleum II 1906 N. 3.

³⁾ Verhandlungen d. Ver. z. Ford. d. Gewerbefleisses 1885, 296.

⁴⁾ Berl. Ber. 1885 217.,

⁵⁾ Chem. Centr.-Bl. 1899, II 920.

⁶⁾ Bull. soc. chim. Paris [3] 23 (1900) 384.

⁷⁾ Am. Chem. Journ. 35, 404 und Chem. Centr.-Bl. 1906, II 76.

Schwefel der Formel $C_n H_{2n} S$ entspricht; da ihr chemisches Verhalten von dem der Alkylsulfide vollständig differiert und mehr an das der Thiophenderivate erinnert, so nimmt Mabery an, dass er es mit hydrierten Thiophenen, für die er den Namen Thiophane vorschlägt, zu tun habe. Durch Zersetzung der Quecksilberdoppelsalze mit Schwefelwasserstoff gelang es die Glieder $C_6 H_{12} S$, $C_7 H_{14} S$, — Hexylthiophan, Heptylthiophan — etc. bis $C_{18} H_{36} S$ — Oktodecylthiophan — rein darzustellen.

Schwefelkohlenstoff und Derivate.

Ein zwischen 50° und 80° siedendes Benzin aus amerikanischem Erdöl enthielt nach Hager¹⁾ relativ erhebliche Mengen Schwefelkohlenstoff, das Destillat über 80° nur Spuren. Alkyl-derivate des Schwefelkohlenstoffs kommen nach Mabery²⁾ im canadischen Oel vor. Die allgemeine Formel wäre $C(C_n H_{2n+2})_x S$.

Sulfocyanverbindungen.

Die schädliche Wirkung der aus dem stark schwefelhaltigen Texasöl dargestellten Leuchtöle führt C. F. Thiele³⁾ auf die Gegenwart von Sulfocyanverbindungen zurück.

Andere Schwefelverbindungen.

Zaloziecki⁴⁾ nimmt an, dass die Farbe der Rohöle durch einen geschwefelten Farbstoff verursacht werde. Aus den Destillationsprodukten eines Asphalts, der als ein Verwandter des Petroleums zu betrachten ist, gewann Kayser⁵⁾ Verbindungen von widerlich knoblauchartigem Geruch, deren Zusammensetzung der Formel $C_n H_{2n-8} S$, $C_n H_{2n-9} S$ bis $C_n H_{2n-18} S$ entsprach.

Wie weit die hier zusammengestellten Befunde mit den tatsächlichen Verhältnissen übereinstimmen, ist nicht genau zu sagen, da sie zum Teil in Widerspruch zu einander stehen, zum

¹⁾ Dingl. pol. Journ. 1867, 165.

²⁾ Chem.-Ztg. 1900, II 925.

³⁾ Chem.-Ztg. 1902, II 897.

⁴⁾ Zeitschr. für angew. Chemie 1891, 416.

⁵⁾ s. Köhler l. c. p. 84.

Teil auf unzureichender experimenteller Grundlage oder doch unzureichender Schilderung des Nachweises beruhen und somit weiterer experimenteller Bestätigung bedürfen. Sicher ist jedenfalls, dass Schwefelverbindungen der verschiedensten Art im Erdöl vorkommen.

Vierter Teil.

Der Gesamt-Schwefelgehalt der Roh-Oele.

1. Die Methoden zur Bestimmung des Schwefels.

Da sich in den letzten drei Dezennien in der Chemie des Erdöls die Aufmerksamkeit der Forscher auf die Lösung der Frage nach der Entstehung desselben konzentrierte, wurden fast ausschliesslich die das Wesen des Erdöls ausmachenden Kohlenwasserstoffe eingehender untersucht. Angaben über Kohlenstoff-Wasserstoffgehalt der Oele finden sich in Menge, dagegen wurden die akzessorischen Bestandteile, Stickstoff und Schwefel selten in den Kreis der Untersuchung gezogen. Da nun auch der Schwefelgehalt des Oeles für dessen Beurteilung ein grosses, namentlich praktisches Interesse besitzt, habe ich eine Reihe von Analysen an verschiedenen wichtigen Oelen ausgeführt.

Die Methoden, die für den vorliegenden Zweck in der Literatur vorgeschlagen wurden, ermöglichen das gemeinsame Prinzip der vollständigen Oxydation der Schwefelverbindungen zu Schwefelsäure und Bestimmung dieser letzteren durch Füllung mit Chlorbarium in mehr oder weniger einfacher Weise.

Vohl¹⁾, wohl der erste, der eingehende Untersuchungen an Oelen ausführte, verbrannte dasselbe in einem schwerschmelzbaren Glasrohr im Ofen für die organische Elementaranalyse, wobei die Verbrennungsgase über gebrannten Kalk streichen mussten. Es ist von grossem Nachteil, dass vollständige Absorption der schwefligen Säure nur bei Anwendung von relativ viel Kalk erzielt wird, und dass man bei der reichlichen Menge Salzsäure

¹⁾ Dingl. pol. Journ. 1875, 47.

mit überaus grossen Flüssigkeitsquanten zu tun bekommt, wodurch die Genauigkeit beeinträchtigt wird.

Die bei organischen Arbeiten allgemein übliche Methode von Carius gestattet nur sehr geringe Mengen 0,15 bis 0,20 g des zu untersuchenden Materials anzuwenden. Beträgt der Schwefelgehalt eines Rohöls beispielsweise 0,5 %, so dass also in 0,2 g nur ein Milligramm Schwefel enthalten ist, so werden die Resultate bei den sonstigen Fehlerquellen zu ungenau. Für Erdöldestillate, deren Schwefelgehalt am meisten bestimmt wird, die aber nur hundertel Prozente enthalten, ist die Methode unbrauchbar.

Dagegen entspricht der von Lidow¹⁾ erhobene Einwurf, dass die Oxydation mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr keine vollständige sei, nicht den Tatsachen. Zum Beweise seien hier zwei Versuche gebracht, die ich mit einer Lösung von Aethylsulfid in schwefelfreiem Paraffinöl ausgeführt habe. Die Mischung enthielt 1,11 % S.

1. Angew. Substanz:

0,1936 g Oel = 0,1005 g Ba SO₄ = 0,0138 g S entspr. 0,98 %.

2. Angew. Substanz:

0,1720 g Oel = 0,1027 g BSO₄ = 0,0141 g S entspr. 1,10 %.

Ein Verfahren von Konek²⁾ besteht darin, dass das Oel, etwa 0,3 g, mit Natriumsuperoxyd vermischt, in eine Kalorimeterbombe gebracht und mittelst elektrischen Funkens entzündet wird. Die heftige Reaktion bei der Zersetzung des Natrium-superoxyds genügt, um die Oxydation in einigen Minuten zu beenden. Der allgemeinen Einführung dieses Verfahrens steht der ziemlich hohe Preis der dazu erforderlichen Bombe hindernd im Weg.

Hempel³⁾ benutzt statt des Natriumsuperoxyds freien Sauerstoff. In eine grosse Glasflasche, aus der die Luft durch Sauerstoff verdrängt wird, bringt man ein an Platindrähten aufgehängtes

¹⁾ Chem. Centr.-Bl. 1899, II 493.

²⁾ Zeitschr. für angew. Chemie 1903, 516.

³⁾ Hempel, Gasometrische Methoden 3. Aufl.

Schälchen von dem gleichen Metall. Das Schälchen dient zur Aufnahme der Oelprobe. Durch den Hals der Flasche, die mit Gummistopfen verschlossen wird, geht ein mit einem Induktionsapparat in Verbindung stehender Platindraht für die Zündung des Oeles. Die im Maximum verwendbare Menge Oel ist $\frac{1}{2}$ g. Die Verbrennungsprodukte werden in ein Becherglas gespült und nach Zusatz von etwas Brom mit Chlorbarium behandelt. Es dürfte fraglich sein, ob die Verbrennung im Sauerstoff sich auf die ganze Substanz erstreckt, da bei Oelen, die reich an niedrig siedenden Bestandteilen sind, die Gefahr besteht, dass ein Teil derselben sich verflüchtigt und nicht mitverbrennt.

Nach Kast¹⁾ eignet sich Salpetersäure und chlorsaures Kali sehr gut als Oxydationsmittel auch für flüssige bituminöse Stoffe. 0,5 bis 1 g werden mit 100 ccm Salpetersäure versetzt und allmählich 10 g chlorsaures Kali zugefügt. Nach ein- bis zweistündigem Stehen wird das Gemisch vorsichtig auf dem Sandbade 12 bis 15 Stunden lang erhitzt. Nach dem Eindampfen säuert man an, filtriert und füllt mit Chlorbarium. Abgesehen davon, dass man ein so explosives Gemisch wie Salpetersäure und chlorsaures Kali gerne vermeidet, hat das Verfahren den Nachteil, dass es leichtflüchtige Substanzen nicht oxydiert und lange Zeit beansprucht.

Lidow²⁾ empfiehlt die Soda-Salpeterschmelze; 1 g Rohöl in Aether gelöst wird mit 30 g einer aus 17 Teilen Salpeter und 13 Teilen Soda bestehenden Mischung gemengt. Nach dem Verdunsten des Aethers trägt man die Masse in kleinen Portionen in eine auf Rotglut erhitzte Platinschale.

Zur Kontrolle dieser Methode versuchte ich den Schwefelgehalt einer dreiprozentigen Lösung von Thiophen in Amylacetat, die bei Anwendung von 1 g rund 30 mg Schwefel enthielt, zu bestimmen. Doch das Thiophen hatte sich derart verflüchtigt, dass bei der Füllung mit Chlorbarium kaum eine Trübung entstand. Die Methode lässt sich also für leichter flüchtige Oele, so insbesondere auch für Leuchtöle nicht verwenden. Und da

¹⁾ Dingl. pol. Journ. 1892, 69.

²⁾ Chem. Centr.-Bl. 1899, II 493.

auch schwere Erdöle leicht flüchtige Produkte abspalten, erscheint die Anwendbarkeit der Lidow'schen Methode auch für hochsiedende Erdöle fraglich.

C. F. Thiele¹⁾ will durch Destillation mit Natrium den Schwefel binden und das gebildete Schwefelnatrium durch Salpetersäure in Sulfat überführen. Wie ich bei den unten geschilderten Entschwefelungsversuchen nachgewiesen habe, lässt sich der Schwefel auf diese Weise nicht vollständig beseitigen, die Methode kann deshalb auch keine genauen Resultate liefern.

Nach Charitschkoff²⁾ werden 10 g Naphta mit gepulvertem Kaliumbichromat und mit rauchender Salzsäure versetzt. Das Gemisch bleibt 24 Stunden stehen und wird auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der stürmischen Reaktion erhitzt. Die Naphta geht hierbei in eine kohlige Masse über. Man entfernt das Chlor durch Kochen, übersättigt mit Soda, filtriert die Lösung von Chromoxyd und Kohle ab und setzt Chlorbarium zu. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Kohle einen Teil des Schwefels zurückbehält; jedenfalls müsste die Frage noch durch Kontrollanalysen geprüft werden.

Die den bisher genannten Verfahren anhaftenden Mängel gaben Veranlassung, im hiesigen chemischen Laboratorium von Engler eine Methode³⁾ zur Bestimmung des Schwefels in Erdöldestillaten auszuarbeiten, welche die Vorteile geringer Anschaffungskosten mit denen einer schnellen Arbeitsweise und grosser Genauigkeit in sich vereinigen sollte.

Das Prinzip des Apparates, der zuerst von F. Fischer⁴⁾ für Leuchtgas verwendet, dann von Heusler⁵⁾ für Erdöle modifiziert wurde, besteht darin, dass man das Oel in einem Lämpchen verbrennt und die Verbrennungsgase in einem Absorptionszylinder mit Hypobromitlösung auffängt.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1896, 515.

²⁾ Chem.-Ztg. 1907, Rep. 233.

³⁾ Chem.-Ztg. 1896, 197.

⁴⁾ Handbuch der chem. Techn. 14. Aufl. 115.

⁵⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1895, 285.

Roherdöle enthalten in den hochsiedenden Anteilen eine mehr oder minder grosse Menge zähflüssiger, kohlenstoffreicher Produkte, die im Lampendocht gar nicht oder sehr langsam aufsteigen, bald den ganzen Docht verschmieren und durch Abscheiden von Koks den Zufluss neuen Brennstoffs unmöglich machen. Der Luftsauerstoff genügt eben auch bei gut geregelter Zuführung bei dem hohen Kohlenwasserstoffgehalt nicht allein zur vollständigen Verbrennung.

2. Verbesserte eigene Methode für Rohöle.

Es wurde mir die Aufgabe gestellt, dieses Verfahren so umzugestalten, dass es auch auf Rohöle Anwendung finden konnte. Es war zu erwarten, dass der erstrebte Zweck dadurch erreichbar sei, dass man solche durch ein Lösungsmittel verdünnte, das bei hohem Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff den Kohlenstoffgehalt des Rohöles prozentual herabsetzte und dann in dem Apparat zur Verbrennung brachte.

Als sehr geeignet hinsichtlich der Förderung der Verbrennlichkeit der Oele erwies sich gewöhnlicher Aether. Doch verbrennt dieser für sich, ohne das Oel im Docht nach der Flamme zu befördern. Auch scheiden Aethyl- und Methylalkohol, in grösserer Menge zugefügt, in manchen Fällen Asphalt und sogar Paraffin aus.

Aceton bringt im Rohöl sofort dicken schmierigen Niederschlag hervor.

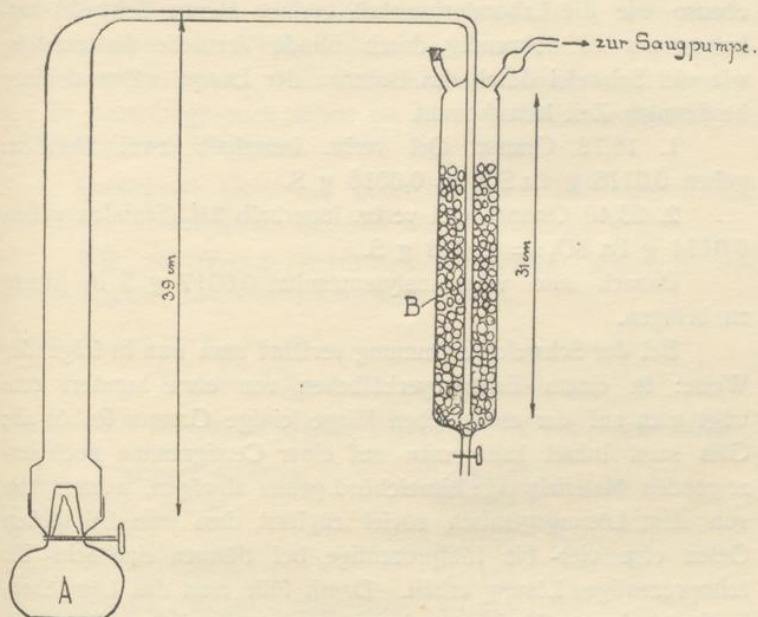
Ein sehr gutes Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel für Rohöle ist dagegen Amylacetat. Zahlreiche Versuche führten schliesslich zu dem Resultat, dass man schwere Oele nicht allein mit einem sehr leichten Verdünnungsmittel mischen darf, weil sonst eine Trennung stattfindet, der leichte Teil oben am Docht rasch abbrennt und nachgesaugt wird, das dicke Oel unten im Docht hängen bleibt. Nur indem man ein Verdünnungsmittel wählt, in welchem verschieden flüchtige Flüssigkeiten mit einander gemischt sind, wird der gewünschte Effekt erzielt. Nach vielen Versuchen gelang es mir auf diesem Wege selbst die dicksten,

zähst flüssigen Oele wie z. B. ein Texasöl in einem Gemisch von 5—10 Gewichtsteilen Aether, 45 Gew. absolutem Alkohol, 18 Gew. Amylacetat und 22 Gew. entschwefeltem Kaiseröl russfrei zu verbrennen. Die Konzentration des Rohöls in dem Gemisch der vier Komponenten hängt ab von der Zähflüssigkeit bzw. dem Asphaltgehalt: Je reicher ein Oel an hochmolekularen Kohlenwasserstoffen und an Asphalt ist, desto stärker verdünnt muss es werden. Während das Pechelbronner Oel höchstens in 5 % Lösung ohne Kohlen des Dochtes verbrennt, liess sich mit dem Oel von Tegernsee mit einer solchen von zehn Prozent arbeiten.

Da es sich bei meinen Untersuchungen nicht um das Verbrennen von Erdöldestillaten handelte, sondern um stark zu verdünnende Rohöle, war es notwendig, auch an dem Lämpchen einige Aenderungen vorzunehmen. Die frühere Form hatte für meine Zwecke den Nachteil, dass nur zwei Gramm Oel pro Stunde verbrennen, es wären also um ein Gramm Rohöl aus fünfprozentiger Lösung zu oxydieren, etwa fünf Stunden erforderlich. Durch die Wahl eines grösseren Brenners wurde dem abgeholfen. Von den in Betracht kommenden Typen: Zylindrischer Docht-, Flach- und Rundbrenner, nahm ich den letzten (in der Grösse von acht Linien), weil er den Vorteil besitzt, dass ein Teil der Verbrennungsluft direkt in die Flamme eingeführt, und so eine bessere Mischung der Verbrennungsgase erreicht wird. Aufgekittet ist der Brenner auf den Oelbehälter, den man zur Vermeidung grosser Steighöhe möglichst flach macht. Dadurch, dass man dem Zylinder eine ziemliche Höhe gibt, verhütet man eine vorzeitige Abkühlung der heissen Verbrennungsgase bzw. ein Russen. Das in das Absorptionsgefäss eintauchende Ende des Zylinders ist kugelförmig abgeschlossen und an den vier Seiten mit kleinen Löchern versehen, damit die Luftblasen sich besser in der Flüssigkeit verteilen. Das Absorptionsgefäss erhält oben ein seitliches Ansatzrohr zum Einfüllen der Perlen, das mit der Luftpumpe verbundene Rohr ist mit zwei Kugeln, die ein Ueberspritzen verhüten sollen, versehen.

Das Arbeiten mit der Lampe gestaltete sich im Anfange recht schwierig dadurch, dass an der Stelle, wo die beiden zur Dochtführung dienenden konzentrischen Kegel mit einander ver-

lötet sind, Dämpfe von Alkohol und Aether durch die nicht ganz abschliessende Lötung entweichen, und nachdem sie sich an der Flamme entzündet hatten, an der Innen- und Aussenseite der Dochtführung brannten. Brenner sowie Inhalt des Behälters wurden hierdurch derart erhitzt, dass mehrere Male der ganze Apparat in Brand geriet. Durch nachträgliches Löten konnte die



undichte Stelle nicht geschlossen werden. Die Beseitigung des Uebels gelang dadurch, dass ich in das Innere des Dochtrohres ein spiralförmig aufgewundenes Messingdrahtnetz, das noch Raum für den Durchtritt der Luft liess, steckte. Ausserdem bedeckte ich den keilförmigen Ausschnitt des Brenners mit einem dünnen Messingdrahtnetz, das durch einen Draht festgehalten wurde. Diese Massnahme entsprach dem Prinzip der Davy'schen Sicherheitslampe. Durch die eingeführte Drahtnetzrolle war indessen der Zutritt der Luft in das Innere der Flamme etwas erschwert, und die Verbrennung des Oeles ging langsam vor sich.

Erst als ich in das Innere des Konus ein Glasröhrchen einsteckte und den Zwischenraum zwischen äusserer Glasrohr- und innerer Konuswand mit Gips ausfüllte, entsprach die Lampe allen Anforderungen in bezug auf ruhiges und schnelles Verbrennen. Für die mit der Lampe auszuführenden Analysen von Rohöl wurde eine grössere Menge des oben bezeichneten Lösungsgemisches hergestellt. Da nun die einzelnen Bestandteile desselben ebenso wie die Laboratoriumsluft geringe Menge Schwefel enthalten, war es notwendig, durch blinde Versuche festzustellen, wie viel Schwefel durch das Brennen der Lampe während einer bestimmten Zeit hinzukommt.

1. 16,78 Gramm Oel verbr. innerhalb zwei Stunden: geben $0,0115 \text{ g Ba SO}_4 = 0,0016 \text{ g S}$.

2. 23,40 Gramm Oel verbr. innerhalb $2\frac{1}{2}$ Stunden geben $0,0134 \text{ g Ba SO}_4 = 0,0018 \text{ g S}$.

Danach sind vom Analysenresultat $0,0017 \text{ g S}$ in Abzug zu bringen.

Bei der Schwefelbestimmung verfährt man nun in folgender Weise: In einem Erlenmeyerkölbchen von etwa hundert ccm wägt man auf der analytischen Wage einige Gramm Rohöl ab; Glas samt Inhalt kann man auf einer Centigramme noch anzeigenden Materialwaage hinreichend genau abwägen, worauf man von dem Lösungsgemisch soviel zugiesst, dass man bei dicken Oelen eine vier- bis fünfprozentige, bei dünnen eine acht- bis zehnprozentige Lösung erhält. Damit füllt man das Lämpchen, bestimmt dessen Gewicht, verbrennt und wägt wieder. Innerhalb zweier Stunden ist eine für die Analyse ausreichende Menge Rohöl verbrannt.

Ehe ich nun zur Ausführung von Schwefelbestimmungen schritt, musste mittelst einer künstlich hergestellten Lösung von bekanntem Schwefelgehalt die Brauchbarkeit des Apparates für analytische Zwecke nachgewiesen werden. Als Versuchsobjekt diente Thiophenol, das nach zweimaliger Rektifikation zu einer Lösung von $0,193 \text{ ‰}$ Schwefel verdünnt wurde. Die gefundenen Werte zeigt folgende Tabelle

Verbrannt wurden g	enthalten g S	Gefunden g Ba SO ₄	enthalten g S	Statt 0,193 %
14,50	0,0280	0,2263	0,0311	0,215
19,29	0,0358	0,2461	0,0338	0,182
13,04	0,0241	0,1719	0,0236	0,189

Als Mittelwert aus den letzten zwei Bestimmungen ergibt sich: 0,186 % also eine Differenz von 0,007 % oder 3,6 % Fehler. Damit ist erwiesen, dass die Methode einer allgemeinen Anwendung fähig ist. Zur Ermittlung des Schwefels in Gasölen ist sie neuerdings auch schon im chem. technischen Institut mit Erfolg angewandt worden.

Umstehend (Seite 52) gebe ich eine Zusammenstellung über den Schwefelgehalt der von mir untersuchten Erdöle.

Wie aus diesen Resultaten hervorgeht, schwankt der Schwefelgehalt zwischen 1,7 % und 0,33 %.

***Schwefelgehalt von Rohölen,
die von anderer Seite untersucht worden sind.***

Herkunft des Oeles	% Schwefel	
Washington-Distrikt	0,0468	Kissling, Chem. Ztg. 1896, 370.
West-Virginia	0,0456	
Tiona (Pennsylvanien)	0,0343	
Pennsylvanien (Durchschnittsmuster)	0,0445	
Indiana	0,362	
Texas (Beaumont)	2,16	F.C.Thiele, Chem.- Ztg. 01, 175 u. 433.
West-Canada (Petrolea)	0,98—1,06	
Ohio	0,72	Mabery Am. Proc. Am. Acad. 31 (1894) 17.
Terra die Lavora	1,08—1,30	
Italien (keine Ortsangabe)	0,10	Dingl. pol. Journ. 250, 31. „Petroleum“ I Nr. 21 (745).

Schwefelgehalt einiger Rohöle nach Verfasser.

Herkunft	Verbrannte Menge Rohöl und Gemisch	Enthält g Oel	Gef. g Ba SO ₄	= g S	= % S
1. Pechelbronn .	24,85	1,385	0,0655	0,0090	0,650
	24,50	1,505	0,0728	0,0100	0,664
2. Oelheim . . .	18,85	1,087	0,0449	0,0063	0,580
	16,70	0,9636	0,0393	0,0054	0,560
3. Ohio	40,80	2,035	0,1012	0,0139	0,683
	30,80	1,536	0,0706	0,0097	0,632
4. Texas	24,25	1,404	0,1623	0,0223	1,588
	22,05	1,277	0,1638	0,0225	1,762
5. Java	24,61	1,541	0,0531	0,0073	0,473
	23,23	1,353	0,0390	0,0055	0,406
6. Frankreich . .	20,02	1,458	0,0590	0,0081	0,559
	23,85	1,615	0,0640	0,0088	0,545
7. Wietze(leicht.)	22,26	1,042	0,0444	0,0061	0,584
	23,34	1,200	0,0517	0,0071	0,591
8. Galizien . . .	33,30	1,854	0,0283	0,0039	0,210
	30,78	1,714	0,0276	0,0038	0,221
9. Baku	32,3	1,729	0,0276	0,0038	0,220
(Bibi-Eybat)					
10. Java	27,55	2,171	0,0335	0,0046	0,212
(Palembang)	30,35	2,391	0,0291	0,0040	0,161
11. Java	20,11	1,262	0,0153	0,0021	1,166
(Roengkoot)					
12. Burma	30,0	3,215	0,0284	0,0039	0,121
	29,40	3,151	0,0298	0,0041	0,130
13. Rumänien . .	23,23	1,353	0,0167	0,0023	0,170
	22,25	1,395	0,0189	0,0026	0,186
14. Baku	17,31	1,159	0,0124	0,0017	0,147
(Balachany)	20,58	1,377	0,0124	0,0017	0,123
15. Italien	23,20	4,416	0,0146	0,0020	0,045
(Montecchino)	20,15	3,836	0,0175	0,0024	0,062
16. Sumatra . . .	20,76	1,489	0,0080	0,0061	0,073
	22,71	2,248	0,0146	0,0020	0,088
17. Sumatra . . .	25,58	2,540	0,0116	0,0016	0,063
	21,97	2,226	0,0095	0,0013	0,058
18. Sumatra . . .	23,75	2,472	0,0146	0,0020	0,081
	31,67	3,296	0,0080	0,0011	0,033
19. Tegernsee . .	11,1	5,830	0,0284	0,0039	0,067
20. Pennsylvanien	21,45	9,021	0,0313	0,0043	0,044
	17,90	7,528	0,0269	0,0037	0,049

Algerien*)	2,19	} Redwood, Petroleum 1206.
San Domingo	2,5	
Elsass	0,67	} Graefe, Petroleum II 76.
	und 0,34	
Grosny	0,10	} Charitschkow, Ch. Ztg. 1902 Rep. 179.

Die benzinreichen dünnflüssigen Oele — aus Pennsylvanien, Sumatra, Tegnernsee, Montecchino — enthalten relativ wenig Schwefel; einen hohen Gehalt zeigen nur sehr konsistente dunkle Roherdöle. Es gibt aber auch dicke Oele, wie z. B. diejenigen von Baku und von Burma, welche schwefelarm sind. Während Krämer ein Oel von Tegnernsee schwefelfrei fand, zeigte die von mir untersuchte, einer neueren Bohrung entstammende Sorte deutlichen Schwefelgehalt. Ein völlig schwefelfreies Oel habe ich unter den zahlreichen von mir untersuchten Erdölen nicht auffinden können. Vielleicht rühren die diesbezüglichen Angaben in der Literatur daher, dass nach den bisher üblichen Methoden der Schwefelbestimmung keine genügend grosse Menge des Oeles zur Analyse genommen werden konnte, während meine Methode die Anwendung erheblich grösserer Mengen gestattet.

4. Schwefelgehalt der einzelnen Erdöl-Fractionen.

Ueber die Verteilung des Schwefels in den einzelnen Fractionen des Rohöls liegen Angaben vor, die mit einer Ausnahme dahin übereinstimmen, dass die Fractionen mit steigendem Siedepunkt schwefelreicher werden. Edeleanu und Tanasescu¹⁾ untersuchten verschiedene rumänische Erdöle und deren Rückstände auf Schwefel und fanden:

Rohöl von	% S	Rückstand % S
Bustenari	0,18	0,47
Campina	0,13	0,30
Baicoi	0,09	0,28
Solontsi	0,17	0,38
Lucaceshti	0,28	0,84

*) Fortsetzung von S. 51.

¹⁾ Étude du pétrole roumain 1903, I 26.

Wenn oben erwähnt wurde, dass viele Oele schon beim Siedepunkt der mittleren Fraktionen Schwefelwasserstoff entwickeln, so folgt daraus, dass wir bei einem Vergleich des Gesamtschwefels mit demjenigen, den wir als Summe bei der Bestimmung der einzelnen Fraktionen erhalten, im zweiten Falle zu niedrige Werte bekommen. So fand Mabery¹⁾ in einem Ohioöl mit 0,72 %

In der Fraktion . . .	115°—250°	0,55 % S
	250°—300°	0,51 % S
Im Rückstand . . .	—	0,60 % S

Der in Form von Schwefelwasserstoff entweichende Schwefel wurde in Natronlauge aufgefangen und ergab zu den drei Werten addiert 0,716 % Gesamtschwefel. — Bei einem Erdöl von Petrolea²⁾ war gegen Schluss der Destillation die Schwefelwasserstoffentwicklung so stark, dass der Rückstand schwefelärmer wurde als die höchste Leuchtölfraktion. Unter Zuhilfenahme des Vakuums unterblieb die Zersetzung zwar nicht ganz, sie trat jedoch nicht so stark ein; der Schwefelgehalt stieg regelmässig. Erdöl von Petrolea (Kanada) mit 0,98—1,06 % S destilliert

bei Atmosphärendruck

Fraktion	115°-150°	150°-200°	200°-250°	250°-300°	300°-350°	Rückst.
% S	0,28	0,42	0,50	0,51	0,86	0,70

bei 50 mm Druck

% S	0,45	0,47	0,75	0,78	0,81	0,83
-----	------	------	------	------	------	------

Mabery³⁾ und Kittelberger bestimmten den Schwefelgehalt der Fraktionen des Kolumbia-Erdöls:

170°—172°	0,05 % S
190°—192°	0,10 % S
212°—214°	0,04 % S

Wenn hier kein Schwefelwasserstoff abgespalten wurde, was in dem Bericht nicht verzeichnet ist, dann hätten wir den

¹⁾ Proc. Amer. Acad. 31 (1894) 17.

²⁾ Mabery, Proc. Amer. Acad. 31 (1894) 17.

³⁾ Centr.-Bl. 1897, I 1188.

seltener Fall, dass die höhere Fraktion schwefelärmer ist. Ähnlich verhält sich nach Charitschkow¹⁾ ein Petroläther aus Grosny: der Petroläther enthielt 0,003—0,019 % S, die (höhere) Ligroinfraktion war schwefelfrei.

Den Resultaten, die bei der Destillation der zwei angeführten amerikanischen Öle bezüglich der Schwefelwasserstoffentwicklung erhalten wurden, möchte ich die Werte gegenüberstellen, die ich bei der Destillation von drei Erdölen: aus Pechelbronn, Oelheim und Tegernsee, erhielt. Letzteres war in der Nähe von Tegernsee aus einer Tiefe von 500 Metern erbohrt. Die Ergebnisse waren folgende:

Rohöl von Pechelbronn (Gesamt-S = 0,657 %).

Angewandt zur Destillation = 324 g.

Fraktion	Gramm Destillat	= %	Gehalt an S	% des Ges.-S
Bis 150°	10,4	3,21	0,0013	0,06
150° — 200°	33,9	10,46	0,0080	0,38
200° — 250°	38,5	11,88	0,0249	1,17
250° — 300°	34,5	10,65	0,0567	2,67
300° — 250° Vak.	44,4	21,47	0,1926	9,05
250° Vak — 300° Vak.	15,7	7,58	0,1096	5,15
Rückstand (aus der Differenz)	146,6	34,75	1,7356	81,52

Rohöl von Oelheim (Gesamt-S = 0,570 %).

Angewandt zur Destillation = 130,4 g.

Bis 200°	8,3	6,37	0,0035	0,47
200° — 250°	10,0	7,67	0,0092	1,24
250° — 300°	18,4	14,11	0,0365	4,91
300° — 300° Vak.	33,2	25,46	0,1438	19,35
Rückstand (aus der Differenz)	60,5	46,39	0,5502	74,03

¹⁾ Chem.-Ztg. 1902, Rep. 179.

Oel von Tegernsee (Gesamt-S 0,067 ‰).

Fraktion	ccm Destillat	= g	Gehalt an S in g	‰ des Ges.-S
Bis 150°	18,6	13,95	0,0013	2,4
150° — 200°	14,4	10,94	0,0017	3,1
200° — 250°	11,5	8,86	0,0019	3,5
250° — 300°	17,3	13,75	0,0039	7,2
über 300°	38,2	33,14	0,0452	83,8

In allen drei Fällen blieb weitaus der grösste Teil des Schwefels im Rückstand, ein Umstand, welcher der Leuchtölfabrikation sehr zu statten kommt. Schwefelwasserstoff hatte sich im Oel von Pechelbronn und Oelheim bei etwa 260° entwickelt, in dem von Tegernsee nicht.

Der Rückstand eines Vakuumdestillates aus pennsylvanischem Oel enthielt nach Richardson¹⁾ 0,6 ‰ S. In einem Masut von Grosny²⁾ fanden sich 0,10 ‰ S, von Njephjanaya 0,02 ‰ S, von Grosny 2,48 ‰ S. Rückstände mit so grossem Schwefelgehalt wie z. B. der letzte wären selbst als Brennmaterial zu beanstanden.

Fünfter Teil.

Methode der Entfernung des Schwefels aus dem Rohöl.

1. Bisher angegebene Mittel.

Während die schwefelhaltigen Anteile des Erdöls nicht von besonderem Nachteil sind, soweit sie nicht im Leuchtöl in so grosser Menge auftreten, richtete man auf sie ein besonderes Augenmerk, als in Ohio die mit einem fürchterlichen Geruch behafteten Trentonkalksteinöle erbohrt worden waren. Die fabrikatorische Behandlung derselben verursachte zu Anfang unüber-

¹⁾ Journ. Frankl. Inst. 162 (1906) 68.

²⁾ s. Rakusin a. a. O. 79.

windliche Schwierigkeiten, da die übliche Reinigung mit Säure und Lauge den Geruch nicht zu beseitigen vermochte, und ausserdem die Arbeiter in den Destillationsanlagen, an ihrer Gesundheit durch die äusserst nachteiligen Einwirkungen der Dünste geschädigt, wiederholt in den Ausstand traten. Die Ausbeutung dieser grossen Rohölvorräte schien ausgeschlossen, bis es Frasch, damals Chemiker der Standard oil company, gelang, durch Anwendung von Metalloxyden eine teilweise Entschwefelung und fast völlige Beseitigung der Geruchsträger und damit befriedigende Desodorierung der Destillate herbeizuführen.

Neuerdings ist die Frage nach der Bildung des Erdöls im Zusammenhang mit seiner optischen Aktivität in den Vordergrund wissenschaftlicher Betrachtung getreten. Man äusserte die Vermutung, es könnten Körper mit asymmetrischen Schwefel-Atomen vorhanden sein, die dem Oel die genannte Eigenschaft verleihen. Zur Klärung dieser Frage war es erforderlich, den Schwefel vollständig zu entfernen, um die entschwefelten Oele auf ihre optische Aktivität prüfen und beurteilen zu können, ob durch die Beseitigung des Schwefels die Aktivität verschwindet oder doch eine Minderung erfährt.

Die bis jetzt bekannten Entschwefelungsverfahren lassen sich in zwei Gruppen teilen: bei der einen wird das Oel, fast immer bei höherer Temperatur, bei der anderen werden die Oeldämpfe mit einem schwefelbindenden Reagenz in innige Berührung gebracht. Verfahren letzterer Art sind in geringerer Zahl angegeben und seien hier zuerst genannt.

Frasch¹⁾ erzielte sehr gute Erfolge mit Metalloxyden in Lösung von geschwefelten Oelen selbst. Da dieses Verfahren hinsichtlich seiner Eigenart von besonderem Interesse ist und eine grosse wirtschaftliche Bedeutung erlangt hat, soll hier näher darauf eingegangen werden. Die Entschwefelung kann vorgenommen werden nach dem sogen. Dampfprozess und dem Mischprozess.

Beim Dampfprozess, der speziell für die Limaöle in grösstem Massstabe ausgeführt wird, ziehen die den Destillations-

¹⁾ Lunge, Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, 69.

kessel verlassenden Dämpfe durch zwei Kammern, die eine ähnliche Einrichtung besitzen wie die Standard-Wäscher der Gasanstalt. Durch rotierende Schaufeln wird darin ein Gemisch des stark schwefelhaltigen Oeles mit Metalloxyden (Kupfer-, Blei- und Eisenoxyd) ständig aufgerührt, so dass die noch dampfförmigen durch die Kammer streichenden Oeldestillate mit den Oxyden in innigsten Kontakt kommen und an diesen ihren Schwefel abgeben. Huston¹⁾ leitet die Oeldämpfe mit überhitztem Wasserdampf durch eine Retorte, die eine solche Temperatur besitzt, dass die Schwefeldämpfe zersetzt werden und der Schwefel mit dem Wasserstoff des Dampfes sich zu Schwefelwasserstoff vereinigt und entweicht. Kayser²⁾ mischt die Oeldämpfe mit Kohlenoxyd und führt sie durch eine Heizschlange, in der das Kohlenoxyd die schwefelhaltigen Verunreinigungen zersetzt. Pitt und van Fleck³⁾ binden den Schwefel dadurch, dass sie die Dämpfe über erhitztes Eisen oder Kupfer streichen lassen. Nach Sommer⁴⁾ eignet sich hierzu auch Kupfersulfat; Deichler und Lesser⁵⁾ benutzen Natrium.

Das Arbeiten nach dem Mischprozess von Frasch⁶⁾ vollzieht sich derart, dass man die bei dem Dämpfprozess genannten Metalloxyde in die Kessel bringt und während der Destillation stark durchrührt. Die Metallsulfide werden in Röstöfen regeneriert und liefern dabei ganz enorme Mengen Schwefelsäure.

Die Anwendung von Chloraluminium liessen sich Friedel und Crafts⁷⁾ patentieren, zwanzig Jahre später nahm Heusler⁸⁾ ein zweites Patent darauf, doch wurde die Brauchbarkeit seines Verfahrens für den Grossbetrieb durch Untersuchungen von

1) Chem.-Ztg. 1892, II 1882. Amer. Pat. 486 406.

2) Chem.-Ztg. 1900, I 81.

3) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, 130.

4) Jahresber. über die Leistungen der chem. Techn. 1896, 29.

5) ebenda 1905, 43.

6) Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, 69.

7) Chem. Ind. 1878, 44.

8) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, 288.

Henrici¹⁾ sehr in Frage gestellt. Kennedy²⁾ verwendet eine wässrige Lösung von Kupfersulfat, Aetznatron und Kochsalz. Dieselben Reagenzien benutzt Boulton³⁾ doch setzt er noch Kobalt dazu. Kendall⁴⁾ empfiehlt eine Reinigung mit Quecksilberchlorid. Gordon⁵⁾ behandelt die Oele zuerst mit Bleiglätte, dann mit schwefelsaurer Magnesia und zuletzt mit Schwefelsäure. Nach Straub⁶⁾ lässt sich der Schwefel durch viermaliges Ausschütten mit je 10 % Spiritus beseitigen. Faulbaum⁷⁾ leitet in siedendes Oel einen Strom schwefliger Säure.

Ein anderer Vorschlag von Frasch⁸⁾ bezweckt die Ueberführung des im Erdöl enthaltenen Schwefels in Oxydations- oder Chlorprodukte mit einer freien Chlor oder unterchlorige Säure enthaltenen Substanz. Eine Oxydation soll auch erzielt werden durch Salpetersäure,⁹⁾ salpetrige Säure und Stickstofftetroxyd. Die Reinigung mit salpetriger Säure soll sich besonders beim Limaöl bewähren. Henry¹⁰⁾ fand, dass bleisaures Kali den Schwefel zu binden vermag. Destilliert man schwefelhaltiges Erdöl mit Bleisuperoxyd und Natronlauge, so wird nach Colin¹¹⁾ infolge der lockeren Bindung des Sauerstoffs Metall in statu nascendi frei und verbindet sich mit dem Schwefel. Derselbe Autor¹²⁾ gibt an, dass mit Hilfe eines Hypochlorits in alkalischer Lösung in Anwesenheit eines Sauerstoffüberträgers (Manganonitrat) oder einer katalytischen Reagenz bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur der Schwefel oxydiert wird. Auch¹³⁾ durch Behandlung mit einer schwach-sauren, wässrigen Lösung von

1) ebenda 1897, 8.

2) Jahresber. über d. Leist. d. chem. Techn. 1888, 76.

3) Chem. Zentr.-Bl. 1887, 1125.

4) Chem.-Ztg. 1891, I 738.

5) Chem.-Ztg. 1891, I 738.

6) Chem.-Ztg. 1892, II 1150.

7) Dingl. pol. Journ. 284 (1892) 69.

8) Chem.-Ztg. 1894, II 1519.

9) Price, Jahresber. über d. Leist. der chem. Techn. 1896, 29.

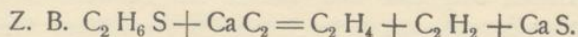
10) Chem. Zentr.-Bl. 1900, I 840.

11) Chem.-Ztg. 1898, II 654.

12) Colin u. Amend, Chem.-Ztg. 1903, I 353.

13) Chem.-Ztg. 1903, II 1230.

Kupfer-Eisensulfat und Kochsalz lässt sich Erdöl entschwefeln. Nach einem von Helsing genommenen Patent werden die Oele mit einer wässerigen Lösung von Kupfer-, Quecksilber- oder Kadmiumsalsen durchgearbeitet. Neuerdings hat Blackmoore¹⁾ gefunden, dass Karbide in der Hitze auf den Schwefel einwirken.



Inwieweit die hier genannten Verfahren mit Ausnahme der von Frasch herrührenden praktische Anwendung gefunden haben, ist schwer zu sagen, da sich nirgends eine nähere Angabe darüber findet, doch ist es sehr unwahrscheinlich, dass die Anwendung eines derselben grössere Dimensionen angenommen hat, da sonst sicher etwas darüber bekannt geworden wäre. Abgesehen davon, dass für die meisten Oele eine besondere Entschwefelung gar nicht erforderlich ist, würde auch der hohe Preis der Reagenzien bei manchen — Quecksilberchlorid, Alkohol, Salpetersäure etc. — eine solche unökonomisch machen.

Von den für eine quantitative Entschwefelung von Erdöl, welche ich aus den oben genannten Gründen beabsichtigte, in betracht kommenden Reagenzien schienen mir Natrium, Chloraluminium und Kupfer geeignet, Erfolg konnte man sich auch von dem jetzt sehr billig zu beschaffenden Calcium, sowie von einer Bindung der Schwefelverbindungen durch essigsaures Quecksilberoxyd versprechen. Die beiden letzteren sind bis jetzt noch nicht verwendet worden.

Da es darauf ankam, die letzten Reste des Schwefels herauszuschaffen, wurden keine schwefelreichen Erdöle zu diesen Versuchen genommen, denn die Hauptmenge des Schwefels lässt sich auch nach einer der beschriebenen Methoden, so insbesondere derjenigen von Frasch, relativ leicht beseitigen. Immer bleibt jedoch ein erheblicher Rest an Schwefel in dem Oel, dessen Beseitigung anzustreben war. Ich nahm zu diesen Versuchen ein Kaiseröl, dessen Schwefelgehalt betrug:

¹⁾ Jahresber. über die Leist. der chem. Techn. 1907, 35.

1. Verbrannt 51,75 g

erhalten 0,0551 g $\text{BaSO}_4 = 0,0076 \text{ g S} = 0,0147 \%$

2. Verbrannt 61,05 g

erhalten 0,0724 g $\text{BaSO}_4 = 0,0099 \text{ g S} = 0,016 \%$

Von diesem Oel wurden je hundert bis zweihundert Gramm am Rückflusskühler gekocht, wobei die Entschwefelungsmittel allmählich zugefügt wurden. Natrium und Chloraluminium bedurften keiner Zerkleinerung, das Calcium und das Kupfer wurden zur Vergrößerung der Oberfläche in Form von Drehspänen verwendet. Nachstehende Tabelle gibt die erzielten Resultate.

ccm Oel	Gekocht mit	Dauer	Zur S-Be- stimmung verbrannt	g BaSO_4	Noch $\%$ S vorhanden
200	65 g Na	7 Tage	59,55	0,0101	0,002
		[nach 1 Stunde	26,6	0,0146	0,008]
100	49 g AlCl_3	10 Stunden	19,2	0,0056	0,004
250	170 g Ca	8 Tage	63,75	0,0144	0,003
			50,60	0,0092	0,003
200	50 g Cu	8 Tage	52,1	0,0344	0,009
			37,2	0,0329	0,012

Hieraus ist zu ersehen, dass der Schwefelgehalt des Petroleums durch sehr intensive Behandlung zwar bedeutend verringert, aber nicht vollständig beseitigt werden kann.

Die Vermutung, der so resistente Schwefel könne von Thiophen herrühren, gab Veranlassung, eine mit Calcium behandelte Probe des Kaiseröles nochmals längere Zeit mit essigsaurem Quecksilberoxyd zu kochen. Dieses Salz tritt mit Thiophen zu einer in Essigsäure unlöslichen Verbindung: dem Thiophendiquecksilberoxyacetat zusammen.¹⁾ Fünf Gramm Quecksilberoxyd in einer Lösung von fünf ccm Eisessig und 35 ccm

¹⁾ Dimroth, Habilitationsschr. Tübingen 1900. Chem. Zentr.-Bl. 1901, I 449.

Wasser wurden zu 100 g Oel zugesetzt und das ganze acht Stunden lang gekocht.

Verbrannt wurden 43,05 g; es ergaben sich
 $0,0102 \text{ g BaSO}_4 = 0,0014 \text{ g S} = 0,0033 \% \text{ S.}$

Die Menge des noch vorhandenen Schwefels war also die gleiche wie vorher. Die Beseitigung dieser Schwefelkörper dürfte erst dann ausführbar sein, wenn man die Natur der in Frage stehenden Verbindungen erkannt haben wird.

Die optische Aktivität von Erdölen, deren Schwefelverbindungen durch Calcium und andere Mittel fast vollständig beseitigt war, wurde in hiesigem Laboratorium wiederholt bestimmt. Eine Aenderung der Aktivität trat dadurch nicht ein, so dass damit festgestellt ist, dass die optische Aktivität der Erdöle nicht auf den Schwefel zurückgeführt werden kann.¹⁾ Von den minimalen Resten von Schwefelverbindungen kann die starke optische Aktivität der in Frage stehenden Oele jedenfalls nicht herrühren.

Zusammenfassung der Hauptversuchsergebnisse.

I. (p. 1—30.)

Im Hinblick auf die schon seit langer Zeit bekannte Oxydationsfähigkeit des Erdöles war es für die Beantwortung der Frage, ob die gesättigten Kohlenwasserstoffe des Erdöles gegenüber molekularem Sauerstoff Autoxydationsfähigkeit zeigen, von Wichtigkeit festzustellen, ob Methanhomologe überhaupt bei mehr oder minder hoher Temperatur und unter Ausschluss von Sauerstoff Wasserstoff abspalten können. Es wurden deshalb Heptan, Oktan und die Fraktionen $150^\circ\text{—}180^\circ$, $200^\circ\text{—}230^\circ$ und $250^\circ\text{—}280^\circ$ aus amerikanischem Petroleum durch ein erhitztes Rohr, dessen Temperatur genau gemessen werden konnte, ge-

¹⁾ Albrecht, Dissertation (Karlsruhe 1907) 86.