

Über
**Erdöl, Bitumen, Ölschiefer
und künstliche Schmieröle**

Festschrift zum 80. Geburtstag
C. Engler's

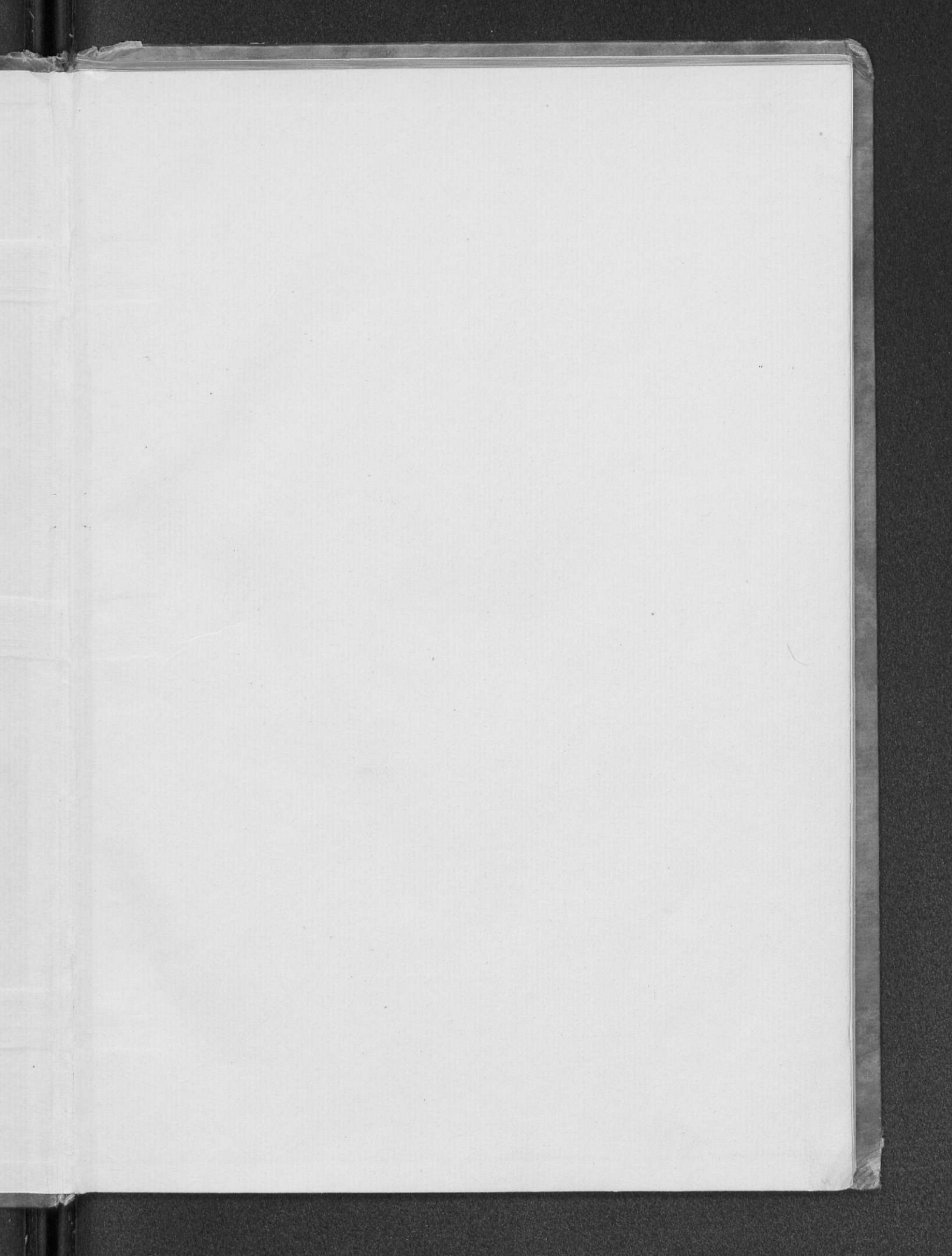
verfaßt von

Prof. Dr. Karl Pfeiffer

Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut der Technischen
Hochschule zu Karlsruhe i. B.

**IV E
1428**

IV E 1428







C. Engler

Über Erdöl, Bitumen, Ölschiefer und künstliche Schmieröle

Neuere Arbeiten
aus der Abteilung für Chemie der Technischen Hochschule
zu Karlsruhe i. B.

als

Festschrift zum 80. Geburtstag
(Carl)
C. Engler's

im Zusammenhang dargestellt

von

Prof. Dr. Karl Pfeiffer

Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut

Mit einem Bildnis C. Engler's, einem Verzeichnis seiner
wissenschaftlichen Abhandlungen und einem Überblick über
das Leben und Schaffen des Karlsruher Gelehrten

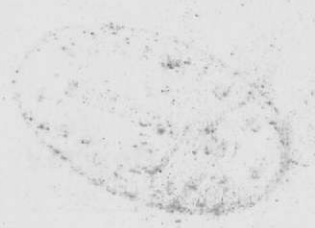


VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG / 1922



IV E 1428

Prof. Dr. Karl Pfister



Seiner Exzellenz
dem Wirklichen Geheimen Rat
Herrn Professor Dr. phil. und Dr. ing. h. c.

Carl Engler

zum 80. Geburtstag am 5. Januar 1922.

Vorwort.

Am 5. Januar 1922 vollendet Carl Engler das 80. Lebensjahr. Kaum von einer schweren, durch die Überbürdung während der Kriegsjahre entstandenen Erkrankung — der ersten ernsteren Erschütterung seiner Gesundheit überhaupt — genesen, wendete er sich wieder seinem Lieblingsthema zu, der Chemie des Bitumens, zumal des Erdöls. Besser als Worte es vermögen, zeugen seine letzten Abhandlungen in der Zeitschrift für angewandte Chemie (1921, Seite 308) und in der Zeitschrift Petroleum (Berlin 1921, Seite 1121) von geistiger Frische, unbezwingbarem Arbeitswillen und nicht versiegender Forscherfreude. „Seine Leidenschaft ist seine Arbeit“. Ich erinnere mich hier dieser Worte seiner Gattin, die ihn seit viereinhalf Jahrzehnten auf seinem arbeits- und erfolgreichen Lebenswege begleitet.

Den Schülern, Freunden und Kollegen, weit zerstreut in allen Ländern, wollen die folgenden Blätter an diesem Tage einen Überblick über sein Leben und Schaffen gewähren. Sie enthalten manche Mitteilung, die ich den Aufzeichnungen meines Lehrers selbst entnehmen konnte.

Das Verzeichnis der Veröffentlichungen (Seite 7) läßt seine größeren Arbeitsgebiete erkennen. Aber obenan stehen die Untersuchungen über die Chemie des Erdöls, gekrönt, doch längst nicht abgeschlossen durch das fünf-bändige Handbuch: Engler-Höfer, Das Erdöl (Leipzig 1909—1919 bei S. Hirzel), dessen zweite Auflage — ein seltenes Ereignis bei Spezialwerken solchen Umfangs — bereits in Angriff genommen werden muß.

Die späteren Kapitel dieser Schrift geben ein anschauliches Bild von der Fülle der Anregungen, die von Engler als Forscher und Lehrer ausgingen. Es sind darin nur Karlsruher Untersuchungen der letzten zehn Jahre aufgenommen, die in irgendeinem, sei es auch nur losen Zusammenhang mit der Chemie des Erdöls stehen. Die im gleichen Zeitraum auf anderen Gebieten der reinen und angewandten Chemie entstandenen Arbeiten sind nicht einmal erwähnt.

Die vorliegende Schrift ist aus einem kurzen Tätigkeitsbericht für die Internationale Kommission zur Vereinheitlichung der Untersuchung der Petroleumprodukte hervorgegangen. Dieser Bericht sollte als Beilage zur Kassenabrechnung Rechenschaft ablegen über die Verwendung von Geldmitteln. Herr Geheimrat Engler, der einer der Ehrenvorsitzenden dieser Internationalen Kommission ist, war durch seine Erkrankung an der Abfassung des Berichtes über die in seinem Institut mit Mitteln der Kommission ausgeführten Untersuchungen verhindert und betraute mich damit, beteiligte sich indessen, soweit es sein Gesundheitszustand zuließ, an den Besprechungen. Indem ich schließlich auch zahlreiche andere Untersuchungen, vor allem Kriegsarbeiten

und rein wissenschaftliche Studien berücksichtigte, die alle natürlich völlig unabhängig von der Internationalen Petroleumkommission ausgeführt worden sind, entstand die nun vorliegende Übersicht über die neueren Arbeiten aus der Abteilung für Chemie der Karlsruher Technischen Hochschule auf dem Gebiete der Chemie und Technologie des Erdöls, der natürlichen Bitumina und der künstlichen Schmieröle. Diese Arbeiten schließen sich an den ersten Band (1912) des Engler-Höfer'schen Handbuches an und zeigen im Zusammenhang dargestellt, wie hier auch in dem letzten Dezennium unsere Kenntnis der Bitumina, der Erdöle und ihrer Einzelbestandteile, und während des großen Krieges vor allem auch die lebenswichtige Frage der künstlichen Schmieröle gefördert wurde. Dank der Anregungen, der Tatkraft und organisatorischen Erfolge Englers und der nicht minder erfindungsreichen Arbeit seiner treu ausharrenden Jünger und Kollegen, wurde in wechselseitiger Befruchtung reiner Forschung und technischen Verfahrens manch schönes Werk vollbracht.

Die Schrift enthält eine Reihe von Mitteilungen, die hierdurch erstmalig veröffentlicht werden. Der Text meiner Referate hat vor der Drucklegung ausnahmslos die Billigung der Autoren erfahren, soweit ihm nicht überhaupt Eigenberichte derselben zugrunde liegen wie bei den Studien W. Steinkopfs über die optische Aktivität der Erdöle und den Arbeiten, die sogleich erwähnt werden. Ich fühle mich den beteiligten Herren zu lebhaftem Dank für diese Mitwirkung verbunden. Seither noch nicht veröffentlicht waren folgende Arbeiten:

1. C. Engler und A. Koenig, Über die Desodorisierung von Braunkohlentreibölen und der Luft abgeschlossener Maschinenräume, welche Dämpfe dieses Öls enthalten.
2. C. Engler und A. Koenig, Versuche mit Braunschweiger Liasschieferöl und Messeler Gasöl zur Beseitigung lästiger Ölgerüche aus einem abgeschlossenen Luftraum mittelst ozonisiertem Sauerstoff.
3. C. Engler und J. Tausz, Über das Rostin'sche Raffinationsverfahren.
4. H. Franzen und Irene Rosenberg, Versuche zur Überführung von Mineralölen in seifenbildende Säuren.
5. A. Koenig, Versuche zur Gewinnung von Säuren aus Kohlenwasserstoffen durch stille elektrische Entladung.
6. A. Koenig und H. Trachsel, Über chemische Umsetzungen einiger Kohlenwasserstoffe in der elektrischen Glimmentladung.
7. A. Koenig und W. Hubbuch, Über Elektrosynthesen im Lichtbogen, insbesondere über die Bildung von Blausäure aus Stickstoff und Kohlenwasserstoffen.
8. K. Pfeiffer, Über die Rolle des Suberins bei der Inkohlung und Bituminierung.
9. K. Pfeiffer und Maria Steigert, Über den Suberingehalt einheimischer Baumrinden.
10. K. Pfeiffer und Irene Rosenberg, Über eine Modifikation des Hahnschen Fraktionieraufsatzes für höhere Temperaturen.
11. Maria Steigert, Über einen Seifenersatz aus Borken einheimischer Bäume, insbesondere aus Gerberlohe.
12. W. Steinkopf und K. Pfeiffer, Über die Gewinnung von künstlichen Schmierölen mit Hilfe von wasserfreien Stoffen wie Aluminiumchlorid, Chlorwasserstoff u. a.

Recht willkommen wird den Fachgenossen die zusammenhängende Schilderung der Arbeiten Jenő Tausz' über die Einzelbestandteile natürlicher Bitumina und über neue Analysenmethoden für Kohlenwasserstoffgemische sein, die hauptsächlich das V. Kapitel ausfüllen, und der Studien H. W. Klevers u. a. im VIII. Kapitel über künstliche Schmieröle aus Steinkohlenteerölen.

So stehen nun diese Arbeiten da, dem Geiste Englers und seiner Mitarbeiter entsprungen, entkleidet persönlicher Züge, aber bezeichnend für das emsige Schaffen der Karlsruher Stätte. In dem würdigen Gewande, das die Verlagsbuchhandlung von S. Hirzel in Leipzig ihnen willig geliehen, grüßen sie an seinem Wiegenfeste den greisen Forscher, zu dem wir einst als Schüler gekommen sind, das Herz voll Liebe und Ehrfurcht für den begeisternden, an allen kulturellen Bestrebungen der Zeit beteiligten Lehrer, und der uns Bewunderung abgenötigt durch die eiserne Verfolgung seiner Ziele, die sichere Führung der Menschen und die vollendete Kunst der Überwindung und Gestaltung widriger Verhältnisse, aber auch der Anpassung an neues, unabänderliches Geschehen.

Karlsruhe, im Wintersemester 1921/22.

Karl Pfeiffer.

Inhaltsverzeichnis.

| | Seite |
|---|-------|
| Carl Engler, Ein Überblick über das Leben und Schaffen des Karls- ruher Gelehrten | 1 |
| C. Engler's wissenschaftliche Veröffentlichungen (1864—1921) | 7 |
| Über Erdöl, Bitumen, Ölschiefer und künstliche Schmieröle | |
| I. Kapitel: Zur Bibliographie des Erdöls 1912—1921 | 26 |
| II. Kapitel: Über die Entstehung der Bitumina, besonders des Erdöls | 29 |
| III. Kapitel: Über die Polymerisation tierischer und fossiler Stoffe . | 35 |
| IV. Kapitel: Über die optische Aktivität der Erdöle | 38 |
| V. Kapitel: Über Einzelbestandteile der natürlichen Bitumina und neue Analysenmethoden | 42 |
| VI. Kapitel: Neue Wege zur Verwertung von Erdölprodukten . . . | 53 |
| VII. Kapitel: Über die deutschen Ölschiefer | 64 |
| VIII. Kapitel: Über künstliche Schmieröle | 66 |
| Autorenverzeichnis zu Seite 1—93 | 94 |
| Sachregister zu Seite 26—93 | 96 |

Carl Engler

Ein Überblick über das Leben und Schaffen
des Karlsruher Gelehrten.

Carl Oswald Victor Engler wurde am 5. Januar 1842 zu Weisweil am Rhein im Bezirksamt Emmendingen bei Freiburg i. Br. geboren. Einer seiner Vorfahren ist von St. Gallen her ins badische Oberland eingewandert und war als Weinbauer mitten im Markgräflerland in Britzingen ansässig. Dort ist noch heute der Name Engler weit verbreitet. Seine Eltern, der Pfarrer Wilhelm Engler und dessen Gattin Adelheid, geb. Haufé, hatten eine Tochter und drei Söhne, die alle aus eigener Kraft zu angesehenen Stellen emporgestiegen sind.

Nur wenige Striche sollen an dieser Stelle sein Vaterhaus und die bestimmenden Einflüsse der Jugend kennzeichnen. Sein Großvater, Kirchenrat Engler (gest. 1850), war mit Hebel eng befreundet. Die Festschrift zur Einweihung des Hebeldenkmals, die der Freiburger Anatom Alexander Ecker*), ein Verwandter Englers verfaßte, enthält eine Auswahl der Briefe des Dichters an diesen Freund. Auch Englers Großeltern mütterlicherseits pflegten rege freundschaftliche Beziehungen zu Hebel, welcher in der Familie Haufé in Straßburg oft zu Besuch war. Der reizende Patenbrief**), der in Faksimile im ersten Band der alten Auflage von Hebels Gedichten wiedergegeben ist, war an Maria Haufé, die jüngste Tochter Frau Sophie Haufés gerichtet. Der Briefwechsel Hebel-Haufé ist von dem Gießener Germanisten Behagel im Druck herausgegeben worden. Und eine Auswahl dieser Briefe findet sich auch in Ecker's schon erwähnter Festschrift.

Carl Engler sollte Kaufmann werden, nachdem er die Lateinschule in Emmendingen und die höhere Bürgerschule in Freiburg verlassen. Allein auf Verwendung Professor Ecker's erhielt er die Erlaubnis, sich seinem Lieblingsstudium, der Chemie, zuzuwenden, dessen Fortsetzung durch Weltzien ermöglicht wurde. So kam der Siebzehnjährige im Jahre 1859 zur damals bestehenden mathematischen Vorschule des Polytechnikums***) nach

*) Zu J. P. Hebel's 100jähriger Geburtsfeier, Freiburg i. B. 1860, Fr. Wagner's Buchhandlung. (Vgl.: A. Ecker, Hundert Jahre einer Freiburger Professoren-Familie (nämlich der Familie Ecker); Freiburg i. B. 1886, Akad. Verlagsbuchhandlung von J. C. B. Mohr, Seite 119, wo sich A. Ecker als Verfasser der zuvor zitierten Festschrift bekennt.)

**) J. P. Hebel's Werke, Bd. I, mit Hebel's Bildnis, einem Faksimile seiner Handschrift usw., Karlsruhe 1847, Verlag der Chr. Fr. Müller'schen Hofbuchhandlung.

***) Diese mathematische Vorschule, wo man sich die Kenntnisse der exakten Wissenschaften und der Mathematik in einem Umfang wie etwa auf unseren Oberrealschulen aneignen konnte, wurde aufgehoben, als 1885 dem Karlsruher Polytechnikum der Rang einer Technischen Hochschule verliehen wurde.

Karlsruhe, und zum Studium der Chemie bei Weltzien, der ihn 1863 als Assistent anstellte. Als Sohn eines Landpfarrers, der mehrere Kinder versorgen mußte, hatte er mit mancherlei Schwierigkeiten und Entbehrungen zu kämpfen. Vom Militärdienst hat er sich seinerzeit freigespielt. Er promovierte 1864 an der Universität Freiburg i. Br. mit einer bei Weltzien ausgeführten Doktorarbeit über die Einwirkung des Broms auf einige Nitrile, die eine ganze Reihe von Veröffentlichungen über Nitrile, Ketone und andere organische Themen einleitete. Zunächst blieb Engler als Assistent zwei Jahre im Karlsruher Chemischen Laboratorium. 1866 übernahm er auf die Aufforderung Professor Wilhelm Heintz' hin, die Stelle des ersten Assistenten am Chemischen Institut der preußischen Universität Halle an der Saale, wo er treue Pflichterfüllung und ernste Arbeit hochschätzen lernte.

Nach privatem Studium der alten Sprachen habilitierte sich Engler 1867 für Chemie an derselben Universität auf Grund der Schrift: *De nonnullis recensoribus typi ammoniaci conjunctionibus*. 1872 wurde er daselbst zum etatsmäßigen außerordentlichen Professor ernannt und 1876 als ordentlicher Professor für chemische Technologie und Direktor des Chemisch-technischen Laboratoriums an die damalige Polytechnische Schule nach Karlsruhe berufen. So kehrte er im Herbst 1876 an diejenige Stätte der Wissenschaft zurück, an der er seine Studien begonnen hatte, und der er künftig sein ganzes weiteres Leben hindurch bis auf den heutigen Tag treu blieb. Später, im Jahre 1887, übernahm er als Nachfolger Professor Karl Birnbaum's die Professur für reine Chemie, die er bedeutend ausbaute, und die Direktion des Chemischen Instituts, für welches er um die Jahrhundertwende (1899) den neuen Bau in der ehemaligen Schulstraße, die nunmehr den Namen Englerstraße trägt, ausführte. Die Pläne des neuen Instituts, das zu den besteingerichteten Arbeitsstätten für chemische Forschung zählt, sind von Engler in Verbindung mit dem vor wenigen Jahren verstorbenen Erbauer der Straßburger Universität und mehrerer dortiger Institute, Oberbaurat Dr. Warth ausgearbeitet worden.

Von 1880 bis 1887 übernahm er zudem die Vorstandstelle, der von ihm gegründeten chemisch-technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt, die später Professor Hans Bunte und nunmehr Professor Paul Eitner übertragen wurde. Auch gehörte er dem Kuratorium der Lebensmittelprüfungsstation der Technischen Hochschule an, deren Vorstand Professor Gustav Rupp ist.

Das Leben dieses vielseitig tätigen Mannes ist ungemein reich an Arbeit und an Erfolgen geworden. Von 1887 bis 1890 war Engler Mitglied des Reichstags als Vertreter des Wahlkreises Lahr i. B. Er gehörte dem linken Flügel der nationalliberalen Partei an. Von 1890 bis 1904 vertrat er als Abgeordneter zur Ersten Kammer der badischen Landstände die Karlsruher Technische Hochschule. Im Jahre 1893 war er Mitglied des Preisgerichts bei der Weltausstellung in Chicago, 1907 Vertreter des Deutschen Reiches auf dem Internationalen Petroleum-Kongreß in Bukarest, 1912 in gleicher Eigenschaft auf dem Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in New-York.

Studienreisen führten ihn 1883 in die Erdöldistrikte Ostgaliziens, 1885 in den Kaukasus, vor allem nach Baku und nach der Krim, 1893 nach Nordamerika. 1897 wiederholt in die Karpathen, im gleichen Jahre nach Ägypten, an das Rote Meer und nach Palästina, 1913 nach Paris und Rouen.

Stets hat man sein organisatorisches Geschick, seine bewundernswerte Menschenkenntnis, den nüchternen Sinn für praktische Fragen, die Begeiste-

rung für kulturelle Bestrebungen geschätzt. Er ist Vorstandsmitglied der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Mitglied des wissenschaftlichen Beirats der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft für Chemie, für physikalische Chemie und Elektrochemie und für Kohlenforschung, des Vorstandsrats des Deutschen Museums, des Verwaltungsrats des Liebig-Stipendienvereins und überall wirkt sich seine reiche Erfahrung weit über die Grenzen seiner badischen Heimat hinaus aus.

Engler's schriftstellerische Tätigkeit läßt sich an Hand des Verzeichnisses seiner Veröffentlichungen (Seite 7) übersehen. An seine Doktorarbeit (1864) und Habilitationsschrift (1867) schließen sich eine Reihe von Experimentaluntersuchungen über organische Themen an, die der Chemie der Nitrile, Ketone, des Indigos, der Mandelsäure u. a. m. gewidmet sind. Hervorgehoben muß die erste Synthese des Indigos werden, die C. Engler in Gemeinschaft mit A. Emmerling im Jahre 1870 glückte. Eine Serie von Veröffentlichungen aus den 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts berichtet über Pyridinabkömmlinge, insbesondere im Hinblick auf die Synthese von Alkaloiden. Es werden Pyridylketone und Piperylalkine, Coniin hergestellt und in Beziehung zu Conhydrin und Pseudoconhydrin gesetzt, Pyridincarbonsäuren studiert. In die Hallenser Zeit zurück gehen Engler's Studien über das Ozon, denen von 1891 an die Untersuchungen zur Begründung der Theorie der Autoxydation parallel gehen. Die historisch-kritischen Studien über das Ozon sind 1879, die kritischen Studien über Autoxydation von C. Engler und J. Weißberg 1904 erschienen. Früh wendete Engler sein Interesse den Erscheinungen der Radioaktivität zu. Die Untersuchung der Radioaktivität der badischen und auch von vielen anderen deutschen und ausländischen Quellen und der Bau der Emanatorien verdanken ihm tatkräftigste Förderung. Das Engler-Siebek'sche Fontaktoskop zur Messung der Aktivität von Wässern und festen Stoffen hat in der gemeinschaftlich mit A. Koenig verbesserten Form wegen seiner Zuverlässigkeit und Handlichkeit weite Verbreitung gefunden. Von den älteren Arbeiten Engler's verdienen noch die in Halle begonnenen Publikationen über Desinfektion Erwähnung, die in Karlsruhe zuletzt in Gemeinschaft mit E. Dieckhoff über Lysol, Kresolpräparate usw. handelten. Auch mit der Aufklärung der Staubexplosionen beschäftigte sich Engler wiederholt. Von den Schriften historischen und allgemeinen Inhalts sollen außer den Reiseberichten nur erwähnt sein die Abhandlungen: Nekrolog auf Karl Birnbaum (1887); Der Stein der Weisen, mit einem Anhang: Bemerkungen zu Kant's Ansichten über die Chemie als Wissenschaft (1889); Vier Jahrzehnte chemischer Forschung unter besonderer Rücksicht auf Baden als Heimstätte der Chemie (1892); Zerfallprozesse in der Natur (1911). Zur Frage des zweckmäßigen Chemie-Studiums und seiner volkswirtschaftlichen Bedeutung hat Engler, der ein anerkannter Pädagoge ist, wiederholt das Wort ergriffen.

Neben Arbeiten auf organisch-chemischen Gebieten hat sich der Jubilar frühzeitig auf vielen Gebieten der chemischen Technologie betätigt. In unmittelbarer Nähe von Halle fand er sehr viel Gelegenheit, die chemische Technik zu studieren. Namentlich die Fabrikation von Zucker, Stärke, Bier, Branntwein, die chemische Fabrikindustrie in Staßfurt, die Braunkohledestillation, die Papierfabrikation, die Tonwarenindustrie, die Hüttenwerke in dem Mansfelder Gebiete hat er häufig in praktischen Betrieben gesehen. Schon 1864 benützte er ein Reisestipendium der badischen Regierung, um die In-

dustrie in der Rheinprovinz, Belgien und dem nördlichen Frankreich zu studieren. 1867 besuchte er die Pariser, 1873 die Wiener Weltausstellung, später die Industrieausstellung in Pest, die bleibenden Eindruck auf ihn machten. 1872—1874 erschien das Handbuch der technischen Chemie von F. Stohmann und C. Engler, das nach Payen's *Chimie Industrielle* in zwei Bänden frei bearbeitet wurde. Im Jahre 1887 übernahm Engler die Herausgabe des Bolley'schen Handbuches der chemischen Technologie, das bei Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig erschien und nach Bolley's Tod von Engler's Vorgänger K. Birnbaum redigiert worden war. Die dritte Folge dieses vortrefflichen Werkes erscheint seit 1912 unter dem Titel: *Neues Handbuch der Chemischen Technologie*, herausgegeben von C. Engler. Neben dieser literarischen Tätigkeit nahm Engler in zahlreichen Gutachten, Einzelabhandlungen und Vorträgen Stellung zu den verschiedensten Fragen der chemischen Praxis. Das Literaturverzeichnis gibt davon nur eine unvollständige Vorstellung. Es bleibt einer anderen Feder vorbehalten, die Rolle zu schildern, die Engler in der Entwicklung der badischen chemischen Industrie spielte, insbesondere an prominenter Stelle in der Zuckerindustrie und der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Am weitesten aber bekannt ist Engler's Name durch seine Untersuchungen, Abhandlungen und Vorträge über die Prüfung und über die natürliche Entstehung des Erdöls geworden. Im freundschaftlichen Verkehr mit den Herren der mitteldeutschen Braunkohlenschwelindustrie während seiner Hallenser Dozentenzeit mit den Fragen der Mineralölgewinnung und -verarbeitung bekannt geworden, griff er bald in die Diskussion über die Feuergefährlichkeit des damals neuartigen Petroleums ein und, indem Jahr für Jahr neue Probleme der Erdölchemie in den Kreis der Untersuchungen gezogen wurden, war bald das Karlsruher Laboratorium eines der bedeutendsten Institute für die Erdölforschung der ganzen Welt. Diese hervorragende Stellung fand ihren äußeren Ausdruck, als das Generalsekretariat der Internationalen Kommission zur Vereinheitlichung der Untersuchung von Petroleumprodukten (unter Prof. L. Ubbelohde's Leitung), deren Ehrenvorsitzender auch C. Engler ist, nach Karlsruhe verlegt wurde. Die Zahl der Mitarbeiter Engler's, die aus allen erdölführenden Weltteilen zu ihm kamen, läßt sich, soweit ihre Untersuchungen publiziert wurden, aus dem Literaturverzeichnis erraten. Von größeren Abhandlungen sind herauszugreifen: Das Erdöl von Baku (1886); Das Deutsche Erdöl (vom Verein zur Beförderung des Gewerbefleißes in Deutschland preisgekrönte Schrift) 1887; seit 1888 Abhandlungen über die natürliche Entstehung des Erdöls; Das Engler'sche Viskosimeter, das weite Verbreitung gefunden, zeugt neben anderen Apparaten von ausgesprochen konstruktivem Sinn; Das Petroleum des Rheintals (1902), eine Abhandlung, die erneut Beachtung verdient im Hinblick auf die letzten erfolgreichen Bohrungen auf Erdöl bei Ubstadt (s. S. 31); Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls (1907).

Die Erfahrungen in der Erdölchemie eines Vierteljahrhunderts fanden ihren Niederschlag in dem fünfbandigen Handbuch „Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb“, das C. Engler und H. v. Höfer, der befreundete österreichische Geologe, in Verbindung mit einer großen Zahl der erfolgreichsten Fachgenossen in den zehn Jahren von 1909—1919 bei S. Hirzel in Leipzig allen Schwierigkeiten zum Trotz erscheinen ließen. Und dieses Standard-Werk sieht jetzt schon der zweiten Auflage entgegen, gewiß ein seltener Erfolg bei Spezialwerken dieses Umfangs.

Es konnte nicht ausbleiben, daß Engler während des Krieges in seinem Laboratorium auf verschiedene Ersatzstoffe hinarbeitete und arbeiten ließ, und in Berlin in zahlreichen Kommissionen zum gleichen Zwecke tätig war; so als Vorsitzender der Kommission für die Synthese von Fettsäuren und der Kommission für Leinölfirnisersatz im Kriegsausschuss für Fette und Öle, als Mitglied der Kommission im Kriegsministerium für Ersatz von Schmieröl, Treiböl u. a.; für denselben Zweck auch in der Kriegsschmierölgesellschaft, als Mitglied des Aufsichtsrats und der Verteilungskommission der Kriegsschmiedgesellschaft; als Ausschußmitglied der Kaiser-Wilhelm-Stiftung für kriegstechnische Wissenschaft. Schon ein flüchtiger Blick auf die in den folgenden Kapiteln besprochenen Arbeiten aus den Karlsruher Laboratorien zeigt, wie diese Tätigkeit richtunggebend und bestimmend auf die dortigen Untersuchungen der letzten Jahre eingewirkt hat. Engler hat ungezählte Berichte und Gutachten für verschiedene Reichsstellen ausgearbeitet auf den schon erwähnten Gebieten, vornehmlich aber auch über die Beschaffung von Mineralölen aus deutschen Ölschiefern, über die Reinigung der Luft in U-Booten, über Fliegeröl und vieles mehr. Auch war er Mitglied der Kommission zum Austausch der Erfahrungen in kriegstechnischen Fragen zwischen Deutschland und Österreich-Ungarn.

Daneben wurde lange Zeit die Lehrtätigkeit fortgesetzt. Als aber die Kriegsarbeiten einen immer größeren Umfang annahmen, wurde die Vertretung durch befreundete Kollegen nötig. Bei den Studenten ist Engler sehr beliebt. Er besitzt die Gabe einer überaus leichtfaßlichen Darstellungsweise und eines köstlichen Humors, die auch seine vielfachen volkstümlichen Vorträge auszeichneten. Unvergessen werden den Zuhörern die experimentellen Darbietungen sein, die er alljährlich im Verein Volksbildung vor einer mehrhundertfachen Zuhörerschaft hielt. Der Verein besaß in ihm einen verdienstvollen Vorsitzenden der Abteilung für Belehrung. Nicht minder schöne Kabinettstücke waren die unterhaltenden Experimentalvorträge in den Lazaretten während des Krieges. Den Assistenten, die in seiner unmittelbaren Umgebung arbeiteten, war er ein unnachsichtig strenger Meister. Allein in harter Lehrzeit reiften die Persönlichkeiten.

Wenn einmal die Geschichte der stolzen Entwicklung der Karlsruher Technischen Hochschule geschrieben ist, wird man erkennen, daß deren Aufblühen zum nicht geringen Teil sein Werk war. Dreimal berief ihn das Vertrauen der Kollegen zum Rektor der Hochschule, nämlich in den Studienjahren 1883/84, 1889/90 und 1898/99, und keine Entscheidung von einiger Bedeutung fiel ohne seinen Rat. Und als am Ende des Sommersemesters 1919 der greise Gelehrte seine Lehrtätigkeit im 78. Lebensjahre beendete, den Lehrstuhl für Chemie und die Leitung des Chemischen Instituts den Händen seines Nachfolgers im Lehramt, Professor Paul Pfeiffer übergab, da konnte das Ministerium es sich doch nicht versagen, ihn auch im Ruhestand als Mitglied des Großen Rates im Verbands der Hochschule zu belassen. Und erst kürzlich hat ihm der Senat in Dankbarkeit für seine rastlose, kluge und erfolgreiche Tätigkeit zum Wohle der Hochschule während eines Menschenalters die hier neugeschaffene Würde eines Ehrenbürgers der Technischen Hochschule Fridericiana verliehen.

Sein Einfluß reicht weit über die Grenzen seiner engeren Heimat hinaus. Zahlreich sind die Ehrungen, die ihm geworden: Engler ist Dr.-Ing. h. c. der Technischen Hochschulen von Berlin, Darmstadt und von München, Mitglied

des Vorstandes der Fachsektion für Chemie der Kaiserlichen Leopoldinisch-Carolinischen Deutschen Akademie der Naturforscher (Halle), Mitglied der preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, ferner auswärtiges Mitglied der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, der Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg, der Kgl. Akademie der Wissenschaften in Turin, der Akademie der Wissenschaften von Argentinien, der Gesellschaft der Wissenschaften (Societatis de Sciinte) in Bukarest, Ehrenvorsitzender der Internationalen Kommission für Vereinheitlichung der Untersuchung von Petroleumprodukten, Ehrenvorsitzender des Naturwissenschaftlichen Vereins in Karlsruhe, Ehrenmitglied des Vereins Deutscher Chemiker, der Karlsruher Chemischen Gesellschaft, zu deren Gründern er zählt, der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel, des Physikalischen Vereins in Frankfurt a. M., des Institute of Petroleum-Technologists in London u. a. m.

Am großherzoglichen Hofe und bei der badischen Regierung stand Engler allezeit in hohem Ansehen. Sein Rat wog schwer. Er wurde 1885 zum Hofrat, 1889 zum Geh. Hofrat, 1896 zum Geheimen Rat 2. Klasse und 1912 zum Wirkl. Geheimen Rat mit dem Prädikat „Exzellenz“ ernannt. Auch hohe Ordensauszeichnungen wurden ihm zuteil. Das Kommandeurkreuz I. Klasse des Zähringer Löwenordens, der preußische Rote Adlerorden II. Klasse mit Stern, der Kronenorden II. Klasse mit Stern, die badische Friedrich-Luisenmedaille, die badische Jubiläumsmedaille, das Großoffizierskreuz des Sterns von Rumänien und der russische Stanislausorden I. Klasse wurden ihm verliehen. Es geht nicht an, mit Rücksicht auf die veränderte Auffassung unserer Tage hierüber hinwegzusehen. Die Persönlichkeit Engler's und ihre überragende Bedeutung muß aus den Zeitverhältnissen des großen Aufstiegs des Deutschen Reiches zwischen 1871 und 1918, dem Zeitalter der Entwicklung und Blüte der rentenindustriellen Wirtschaft, heraus verstanden werden. Wie wenige verwachsen mit dem Geschehnisse unseres Vaterlandes, ist er, von vielen unbemerkt, ein Steuermann im Lebensschiff des deutschen Volkes.

Aber das Lebensbild Carl Engler's bliebe unvollkommen, wollte man nicht auch seiner Familie gedenken. Seit 1877 mit Maria Engler, Tochter des verstorbenen Fabrikanten Adolf Friedrich Bader in Lahr i. B. in glücklicher Ehe vereint, ist ihm das Glück beschieden, auch seinen Lebensabend an der Seite seiner nimmermüden Gattin, im Kreise seiner vier Kinder und seiner Enkelkinder zu verbringen. Ein schweres Opfer forderte der Krieg. Dr. Rudolf Albrecht, der junge Fachgenosse und Gatte seiner jüngsten Tochter, fand bei Saarbürg einen frühen Tod als Leutnant der Reserve.

Erholung fand Engler draußen in der Natur. Als echter Sproß seines schönen Heimatlandes durchstreifte er oft und gern auf ausgedehnten Wanderungen den Schwarzwald. Im Frühjahr nach dem politischen Umsturz zwang ihn, zum ersten Male in seinem ganzen Leben, eine schwere Erkrankung aufs Lager. Jäh wurde seine Arbeit unterbrochen; es war die Folge jahrelanger Überbürdung. In treuer Hut und Pflege kaum genesen, setzte er die Arbeit wieder fort. In der Zeitschrift für angewandte Chemie (1921, Seite 308) und in der Zeitschrift Petroleum (1921, Seite 1121) ergriff er wieder das Wort. Gesund und frisch, an Arbeitsfreude ungebrochen, läßt sein ruhelos schaffender Geist in unveränderter Rüstigkeit, die nicht im entferntesten die Zahl seiner Lebensjahre vermuten läßt, noch manche reife Frucht erhoffen.

Carl Engler's wissenschaftliche Veröffentlichungen 1864—1921.

Die Sonderdrucke oder Abschriften der wissenschaftlichen Veröffentlichungen C. Englers aus der Karlsruher Zeit sind im Archiv des Chemischen Instituts der Technischen Hochschule zu Karlsruhe chronologisch geordnet, fortlaufend nummeriert und gebunden worden. Die Nummern der Sonderdrucke der dortigen Sammlung, und des zugehörigen Zettelkatalogs, sind in der folgenden Übersicht in Klammern hinter jedem Zitat angegeben. Das hier abgedruckte Verzeichnis ist zum Unterschiede von jener Sammlung sachlich geordnet; und zwar sind zehn Arbeitsgebiete unterschieden worden:

- A. Veröffentlichungen zur Chemie und Technologie des Erdöls, Seite 8.
 - B. Arbeiten über Nitrile, Ketone, die erste Indigosynthese, Mandelsäure und andere Themen der organischen Chemie, Seite 15.
 - C. Veröffentlichungen über Pyridinabkömmlinge, Seite 17.
 - D. Veröffentlichungen über das Ozon, Seite 17.
 - E. Veröffentlichungen über Autoxydation, Seite 18.
 - F. Veröffentlichungen über die Radioaktivität von Mineralquellen, Seite 20.
 - G. Veröffentlichungen über Desinfektion, Lysol usw., Seite 21.
 - H. Veröffentlichungen über Staubexplosionen, Seite 21.
 - J. Veröffentlichungen verschiedenen, hauptsächlich chemisch-technischen und historischen Inhalts, Seite 22.
 - K. Reiseberichte, Seite 25.
-

A. Veröffentlichungen zur Chemie und Technologie des Erdöls.

1. **1878:** Trockene Destillation von Brennstoffen. Kurzer Bericht über Schmelzkohlenteerindustrie, Ozokerit, Asphalt, Petroleum. In Post's Ztschr. f. d. chem. Großgewerbe 1878, 499—513. (7)
Desgl. **1878**, 551—560. (8)
2. **1879:** Über die Bestimmung der Feuergefährlichkeit des Petroleums. Tagbl. d. 52. Vers. Deutsch. Naturforscher und Ärzte in Baden-Baden **1879**, 189. Vortrag in der 25. Sitzung v. 22. 9. 1879. (11)
3. Über die Löslichkeit der Metalle in Petroleum. Tagbl. d. 52. Vers. Deutsch. Naturforscher und Ärzte in Baden-Baden **1879**, 192. Vortrag in der 3. Sitzung v. 23. 9. 1879. (12)
4. Über den Cumolgehalt des pennsylvanischen Petroleums. Tagbl. d. 52. Vers. Deutsch. Naturforscher und Ärzte in Baden-Baden **1879**, 193. 3. Sitzung v. 23. 9. 1879. (13)
5. **1880:** Ein Apparat zur Prüfung des Petroleums mit 5 Abbildungen. Chem. Ind. **3**, 53, 1880; Ind. Bl. **17**, 98. (18)
6. Erwiderung an Herrn Al. Bernstein (Chem. Ind. **3**, 112, 1880), Chem. Ind. **3**, 156, 1880. (19)
7. Apparat zur Prüfung des Petroleums auf Entflammbarkeit. Korrespondenzbl. d. Ver. analyt. Chemiker **1880**, 129; Chem. Ind. **3**, 389, 1880. (20)
8. Ein neuer Apparat zur Prüfung des Petroleums auf Entflammbarkeit. Chem.-Ztg. **1880**, 767. (21)
9. Über die Ursachen und über die Feststellung der Feuergefährlichkeit des Petroleums. Vortrag am 23. 1. 1880. Verhandlungen d. Naturwissenschaftlichen Vereins Karlsruhe **8**, 179, 1875/80. (22)
Ref.: Karlsruher Ztg. Nr. 31 v. 6. 2. 1880. (23)
10. Ein bequemes Mittel zur Prüfung des Petroleums auf Entflammbarkeit. Pharmazeut. Handelsbl. Nr. 22, v. 3. 11. 1880. (24)
11. Ein bequemer Apparat zur Prüfung des Petroleums auf Entflammbarkeit. August 1880. (25)
12. **1881:** — mit R. Haass, Die Prüfung des Petroleums auf seine Feuergefährlichkeit. Ztschr. f. analyt. Chem. **20**, 1, 1881. (26)
13. — mit R. Haass, Zur Prüfung des Petroleums. Ztschr. f. analyt. Chem. **20**, 362, 1881. (27)
14. Über Erdöl im Elsaß und Hannover. Vortrag am 4. 3. 1881 Verh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **9**, 52, 1880/82. (28)
15. Das Petroleum. Bad. Gew.-Ztg. **14**, 337—342, 371—376, 385—388, 393—400, 1881. (29)

16. **1882:** Mitteilungen über Petroleum. Chem. Ind. **5**, 106—110, 189—194, 1882. (30)
17. **1883:** — mit L. Strippelmann, Der Bentheimer Asphalt unter Hinweisung auf analoge Vorkommen in Italien in geologisch-bergmännischer und chemisch-technischer Beziehung. Dingl. Polyt. Journ. **250**, 216, 265, 316, 1883.
 1. von L. Strippelmann (geologisch).
 2. von C. Engler chemisch-technische Untersuchung des Bentheimer Asphalts; Dingl. Polyt. Journ. **250**, 265—271, 1883.
 3. von C. Engler Untersuchung des Petroleums der Terra di Lavoro (Italien); Dingl. Polyt. Journ. **250**, 316—321, 1883. (35)
18. Bericht über einen Besuch der Erdöldistrikte Ostgaliziens. Vortrag am 25. 5. 1883. Verh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **10**, 1, 1883/85. (36)
19. **1885:** Ein Apparat zur Bestimmung der sogen. Viscosität der Schmieröle. Chem.-Ztg. **9**, 189, 1885. (38)
20. Über die Bestimmung der Viscosität (Zähflüssigkeit) der Öle. Bad. Gew.-Ztg. **18**, 91, 1885. (39)
21. Über den Zusammenhang zwischen Leuchtkraft, Siedetemperatur und Entflammungspunkt des Petroleums. Chem. Ind. **8**, 44—49, 1885. (40)
22. Über den Zusammenhang zwischen Leuchtkraft, Siedetemperaturen und Entflammungspunkt des Petroleums. Bad. Gew.-Ztg. **18**, 191—195, 1885. (41)
23. Über den Gehalt der verschiedenen Erdölsorten an Pseudocumol und Mesitylen. Ber. d. D. Chem. Ges. **18**, 2234, 1885. (48)
24. **1886:** Reise in den Kaukasus. Vortrag am 22. 1. 1886. Verh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **10**, 99, 1883/88. (56)
25. Das Erdöl von Baku. Reisebericht. Dingl. Polyt. Journ. **260**, 337, 433, 481, 525, 1886. (57)
26. — mit Levin, Vergleichende Versuche über die Eigenschaften des kaukasischen und des amerikanischen Erdöls, ebenda **261**, 29, 77, 1886. (57)
Beides als Buch erschienen. (57)
Beide Arbeiten übersetzt ins Russische von W. Alexejew. Petersburg 1886 bei Transchel. (57a)
27. Neu erbohrte gewaltige Erdölquelle bei Baku. Dingl. Polyt. Journ. **262**, 379—381, 1886. (58)
28. Petroleumspringquelle bei Baku. Vortrag am 26. 11. 1886. Verh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **10**, 126, 1883/88. (59)
29. — mit M. Böhm, Über die chemische Natur des Vaseline. Dingl. Polyt. Journ. **262**, 468, 524, 1886. (60)
30. Bemerkungen zu der Abhandlung: Über Erdöl und seine Produkte von B. Redwood (Dingl. Polyt. Journ. **262**, 462, 531, 1886); Dingl. Polyt. Journ. **262**, 540—542, 1886. (61)
31. Beiträge zur Beurteilung des Petroleums. Chem.-Ztg. **1886**, Nr. 80, 82, 85. (62)

32. **1887:** — mit Ed. Kneis, Sauerstoffübertragung und lösende Wirkung von flüssigen Kohlenwasserstoffen auf Metalle. Dingl. Polyt. Journ. **263**, 193—200, 1887. (67)
33. Stammers Erdöl-Colorimeter. Dingl. Polyt. Journ. **264**, 287, 1887. (68)
34. Das deutsche Erdöl. Gekrönte Preisschrift d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefleißes in Deutschland. Verh. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbefleißes. **1887**, 637. (70)
(Auszug mit Abbildung: Dingl. Polyt. Journ. **267**, 506—513, 555—570, 592—597, 1888; **268**, 28—42, 76—90, 1888. (70a)
Ausf. Ref.: Z. f. angew. Chem. **1888**, 73. (70b)
35. **1888:** Erdölfund in Argentinien. Vortrag am 24. 2. 1888. Verh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **10**, 179, 1883/88. (71)
36. — mit G. Otten, Über ein Erdöl aus Argentinien. Dingl. Polyt. Journ. **268**, 375, 1888. (72)
37. Zur Bildung des Erdöls. Ber. d. D. Chem. Ges. **21**, 1816, 1888. (73)
Desgl. Dingl. Polyt. Journ. **269**, 136—142, 183—187, 1888. (73a)
Desgl. Z. f. angew. Chem. **1888**, 411. (73b)
38. **1889:** Die Zersetzung der Fettstoffe beim Erhitzen unter Druck. Ber. d. D. Chem. Ges. **22**, 592, 1889. (80)
39. — mit S. Seidner, Über die Zersetzung der Fettstoffe beim Erhitzen unter Druck. Dingl. Polyt. Journ. **271**, 515, 572, 1889. (81)
40. — mit Lisenko, Die Naphtaindustrie in Baku. Bayr. Industrie- und Gewerbeblatt **21**, 490—492, 501—505, 1889 nach Ref. im Chem. Zentralbl. **1889**, II, 958. (84)
41. **1890:** Theorien der Bildung des Erdöls. Vortrag am 9. 5. 1890. Verh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **11**, 96, 1888/95. (87)
42. Erdöl und Erdgas. Vortrag in Bremen am 15. August 1890. Ges. Deutsch. Naturforscher und Ärzte. Verh. 1890. Allgem. Teil. (88)
Desgl. Journ. f. Gasbel. und Wasservers. 1890. (88a)
Desgl. ins Russische übersetzt von Umansky, im Auftrag d. K. russ. techn. Ges. (88b)
43. — mit Alb. Künkler, Viskosimeter zur Prüfung von Ölen bei konstanter Temperatur. Dingl. Polyt. Journ. **276**, Heft 1 u. 2, 1890. (91)
44. **1891:** — mit A. Künkler, Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn Martens (Dingl. Polyt. Journ. **279**, 112—115, 1891) über die Bestimmung des Flüssigkeitsgrades von Schmieröl. Dingl. Polyt. Journ. **279**, 115—116, 1891. (92)
45. **1892:** Über die Bildung des Erdöls. Vortrag in der Österr. Ges. z. Förderung der chemischen Industrie am 4. 6. 1892. Ber. d. Österr. Ges. z. Förd. d. chem. Ind. **1892**. (105)
46. Über die Entstehung des Erdöls. Ins Russische übersetzt v. S. Seidner. Wissenschaft und Leben. 10. Okt. 1892. (106)
47. Normen für das Viscosimeter. Dingl. Polyt. Journ. **286**, Heft 9, 1892. (107)

48. **1892:** Normen für das Viscosimeter. Ztschr. f. angew. Chem. **1892**, Heft 24. (108)
49. **1893:** — mit L. Singer, Nachweis von Paraffin und von Schmieröl in dem Druckdestillat des Fischtrans. Ber. d. D. Chem. Ges. **26**, 1449, 1893. (113)
50. On the Artificial Production of Petroleum. Read before the World's Congress of Chemists. 23. Aug. 1893. Journ. Amer. Chem. Soc. **15**, Nr. 7, Juli 1893. (114)
51. Reiseerinnerungen aus Amerika. Vortrag am 13. 10. 1893. Verh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **11**, 226, 1888/95. (115)
52. Zur Untersuchung von Schmierölen und über Normen für das Viscosimeter. Journ. f. Gasbeleuchtg. und Wasserversorgg. **1893**, Nr. 9. (116)
53. **1894:** Note on the Chemical qualities of petroleum. Übersetzt von F. Noelting. Rec. Geol. Surv. India **27**, II, 1894. (121)
54. **1895:** Die Entstehung des Erdöls. Chem.-Ind. **1895**, 1—37. (123)
55. — mit L. Jezorianski, Ein Beitrag zur Kenntnis der elementaren Zusammensetzung der Erdöle. Ber. d. D. Chem. Ges. **28**, 2501, 1895. (127)
56. **1896:** Über den Schwefelgehalt des Petroleums. Chem.-Ztg. **1896**, S. 197. (131)
57. Über eine Liasmuschel mit Erdöl. Vortrag am 15. 5. 1896. Verh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **13**, 55, 1895/1900. (132)
58. **1897:** Zur Frage der Entstehung des Erdöls und die Selbstpolymerisation der Kohlenwasserstoffe. Ber. d. D. Chem. Ges. **30**, 2358—2365, 1897. (138)
59. — mit Th. Lehmann, Bildung von Olefinen, Naphtenen und Benzolkohlenwasserstoffen durch Destillation der Fette unter Überdruck. Ber. d. D. Chem. Ges. **30**, 2365, 1897. (139)
60. — teilweise mit Jezioranski, H. Grimm und C. Schneider, Die Zersetzung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe durch mäßige Hitze. Ber. d. D. Chem. Ges. **30**, 2908, 1897. (140)
61. — mit J. Grimm, Über direkte Abspaltung von Kohlenoxyd und die Umsetzung desselben mit Wasser. Ber. d. D. Chem. Ges. **30**, 2921, 1897. (141)
62. Eine Reise in die Karpathen. Vortrag am 18. 6. 1897. Verh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **13**, 97, 1895/1900. (142)
63. **1898:** Eine Studienreise nach Ägypten und an das Rote Meer im Jahre 1897. Zwei Vorträge am 7. 5. 1897 und 11. 2. 1898. Verh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **13**, 81—87, 127—130, 1895/1900. (143)
64. Über die Bildung des Erdöls. Vortrag in der Karlsruher Chem. Ges. am 30. 11. 1898. (146a)
65. Petroleum (Erdöl). In: Muspratt's theoretische, praktische und analytische Chemie, in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Enzyklopädisches Handbuch der Chemie. 4. Aufl. Mit anderen herausgegeben von H. Bunte. VI. Band. 1896—1898. (147)
66. **1899:** Über die Petroleumbildung aus Diatomeen-Fischresten. Vortrag in der Karlsruher Chem. Ges. am 21. 11. 1899. (150b)

67. **1900:** Zur Geschichte der Bildung des Erdöls. Ber. d. D. Chem. Ges. **33**, 7, 1900. (151)
68. Über eine Gasquelle im Bienwald. Vortrag am 14. 12. 1900. Verh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **14**, 17, 1900/01. (155)
69. **1901:** — mit E. Albrecht, Über den Vorgang bei der Filtration von Petroleum durch Floridaerde. Z. f. angew. Chemie **14**, 889, 1901. (159)
70. Das Vorkommen von Erdöl in Baden. Vortrag am 29. 3. 1901. Verh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **14**, 39, 1900/01. (160)
71. — mit E. Albrecht, Über die Petroleum einschlüsse im Muschelkalk von Roth-Malsch in Baden. Z. f. angew. Chem. **14**, Heft 36, 1901. (161)
72. **1902:** Das Petroleum des Rheintales. Chem. Ind. **1902**, 61. (162)
Desgl. Verh. des Naturw. Ver. Karlsruhe **15**, 89—116, 1902. (163)
73. Kurze Mitteilung über die Bildung des Erdöls. Vortrag in der Karlsruher Chem. Ges. 29. 11. 1901. Chem.-Ztg. **25**, 1116, 1901. (163a)
74. **1903:** — mit D. Holde, Die Petroleumindustrie mit besonderer Rücksicht auf die Unterscheidung des rohen Erdöls von seinen Destillaten und Rückständen. Ref. aus dem Ber. des V. Intern. Kongr. f. angew. Chem. zu Berlin 1903, Sekt. 4A, Bd. II, S. 488. (167)
75. **1904:** Neues über die Theorie der Bildung des Petroleums aus Fettresten. Vortrag am 23. 12. 1904; Verh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **18**, 13, 1904/05. (175)
76. **1906:** Zur Frage der Entstehung des Erdöls. Chem.-Ztg. **1906**, S. 30. (184)
77. Über die Entstehung des Erdöls. Vortrag in der Karlsruher Chem. Ges. am 6. 7. 1906. (185c)
78. **1907:** Die Frage der Entstehung des Petroleums. Congrès intern. du Pétrole. 3. Session, Bukarest, 8.—13. Sept. 1907. (190)
79. — mit L. Ubbelohde, Erdöl, Schmieröle, Teeröle, Paraffin, Montanwachs, Ozokerit, Asphalt. In: Post's Chemisch-technische Analyse, Handbuch der analytischen Untersuchungen zur Beaufsichtigung chemischer Betriebe für Handel und Unterricht. 3. Aufl. Herausgegeben von B. Neumann, I. Band, Heft 2, Seite 289—400, 1907. (190a)
80. Beiträge zur Chemie und Physik der Erdölbildung. Z. Petrol. **2**, 849, 1907. (191)
81. Die neuen Ansichten über die Entstehung des Erdöls. Besonderer Abdruck aus der Zeitschr. Petroleum **2**, Nr. 20/23, 1907, und aus der vom deutschen Komitee gewidmeten Festschrift für den III. Intern. Petroleumkongreß in Bukarest. (192)
82. Contribuțiuni Chimice și fizice la formațiunea Petroleului. Übersetzt von Dr. Alex. Ludwig 1907. (193)
83. Cholesterin, das Substrat der optischen Aktivität des Erdöls. Ztschr. Petrol. (Berlin) **3**, 60, 1907/08. (194)
84. Die Bildung des Erdöls. Verh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **20**, 65—100, 1906/07. (195)

85. **1908:** Die Herkunft des Stickstoffgehaltes der Erdöle. Zeitschr. Petroleum (Berlin) **3**, 1061, 1907/08. (197)
86. Die Entstehung des Erdöls. Z. f. angew. Chem. **20**, 1585, 1908. (198)
87. **1909:** Seit 1909 bis 1919 Bearbeitung und Herausgabe des fünf-bändigen Handbuches, Engler-Höfer: Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb. Leipzig 1909—1919 bei S. Hirzel.
- I. Band 1913: Chemie und Physik.
 - II. „ 1909: Geologie, Gewinnung und Transport.
 - III. „ 1911: Technologie.
 - IV. „ 1916: Prüfung und Verwendung.
 - V. „ 1919: Erdölwirtschaft.
- Über die Gestaltung des Werkes und die Mitarbeiter siehe diese Schrift Seite 26.
88. — mit H. v. Höfer, Entstehung des Erdöls. Im Handbuch „Das Erdöl“, 2. Bd., S. 59—146, Leipzig 1909 bei S. Hirzel. (202)
89. Über Naphtenbildung im Erdöl. Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 4610, 1909. (203)
90. — mit O. Routala, Über Naphtenbildung. II. Mitteilung: Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Amylen in der Kälte und in gelinder Wärme. Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 4613, 1909. (204)
91. — mit O. Routala, Über Naphtenbildung. III. Mitteilung: Die Produkte der Druckerhitzung von Amylen und Hexylen. Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 4620, 1909. (205)
92. **1910:** Über die Bildung der Naphtene im Erdöl. Chem.-Ztg. **1910**, S. 52. (206)
93. — mit O. Routala, Über Naphtenbildung. IV. Mitteilung: Bildung der Naphtene aus künstlichem Schmieröl, und die Synthese des letzteren. Ber. d. D. Chem. Ges. **43**, 388, 1910. (207)
94. — mit B. Halmai, Über Naphtenbildung. V. Mitteilung. Ber. d. D. Chem. Ges. **43**, 399, 1910. (208)
95. Über Naphtenbildung. VI. Abh.: Schlußfolgerungen auf die mögliche Bildung der Kohlenwasserstoffe und auf die Erhaltung der optischen Aktivität des Erdöls. Ber. d. D. Chem. Ges. **43**, 405, 1910. (209)
- Dasselbe. Zeitschr. Petroleum (Berlin) **5**, 685, 1909/10. (209a)
96. Die Entstehung des Erdöls. Fortschritte der Naturw. Forschung, Berlin 1910. I. Band. (210)
97. **1911:** — mit W. Steinkopf, Über die Anwesenheit von Cholesterin in Java-Erdölen. Eine Entgegnung an Herrn A. K. Koss. Zeitschr. Petroleum (Berlin) **7**, 205, 1911/12. (214)
- Dasselbe in russischer Übersetzung. Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **43**, 1820, 1911. (215)
98. Von der Entstehung des Erdöls. Ins Ungarische übersetzt von E. Czakó. Heft 523 der „Naturw. Ztschr.“ 1911. (Herausgeb. vom Kön. Ungarischen Naturw. Verein). (216)

99. **1912:** Das Bitumen. Chem.-Ztg. **1912**, 65, 82. (218)
100. Die Bildung der Hauptbestandteile des Erdöls. Zeitschr. Petroleum (Berlin), **7**, 399, 1911/12. (219)
101. — mit E. Severin, Katalyse und Erdölbildung. Z. f. angew. Chem. **25**, 153, 1912. (220)
102. — mit S. Bobrzynski, Zur Frage der Entstehung des Erdöls. Chem.-Ztg. **1912**, 837. (223)
- 102a. — mit S. Bobrzynski, The Origin and Optical Activity of Petroleum. Petroleum Review **27**, 41, 1912. (Übersetzung der vor. Abh.) (224)
103. Ein Beitrag zu der Frage der Bildung des Asphalts. Reprinted from Original Communications, Eighth International Congress of applied Chemistry. New York **25**, 661, 1912. (226)
104. Ein Beitrag zur Frage der Bildung des Asphalts. Chem.-Ztg. **1912**, 1188. (227)
105. **1913:** Die Chemie und Physik des Erdöls. Mit Anderen bearbeitet von C. Engler, Leipzig 1913 bei S. Hirzel. I. Band des Engler-Höferschen Handbuches, Das Erdöl. (Siehe Nr. 87.) (230)
106. — mit M. Beger, Die optische Aktivität des Erdöls. In Engler-Höfer's Handbuch, Das Erdöl, Bd. I, 175—219, 1912.
107. Ein Vorschlag zum Gesetzentwurf über das Petroleummonopol. Zeitschr. Petroleum (Berlin) **8**, 309, 1912/13. (231)
108. — mit L. Ubbelohde, Über das Edeleanusche Verfahren der Raffination von Erdöl mit Schwefeldioxyd. Z. f. angew. Chem. **26**, 177, 1913. (235)
109. — mit H. Staudinger, Verfahren zur Darstellung von Butadien und Butadienhomologen. DRP. 265172 v. 28.10.1912, ausgeg. 2. 4. 1913; Z. f. angew. Chem. **26**, 449, 1913; Chem. Zentralbl. **1913**, II, 1439. (234)
110. **1914:** — mit W. Steinkopf, Prüfung der Erdöle auf ihre optische Aktivität. Ber. d. D. Chem. Ges. **47**, 3358, 1914. (242)
111. — mit W. Steinkopf, Optische Aktivität eines Erdöls von Dossor und einiger galizischer Erdöle, Ztschr. Petrol. (Berlin) **10**, 197, 1914. (243)
112. **1915:** — mit K. Pfeiffer, Erdöl und seine Produkte als Heilmittel. In Engler-Höfers Hdb. Das Erdöl, Bd. IV, 711, 1915. (245)
113. **1921:** mit J. Tausz, Ein Beitrag zur Frage der Konstitution der fossilen Organoide (Bernstein, Copal, Dammar, Bitumen der Steinkohlen, der Ölschiefer, der Schwelkohlen, des Pyropissits) und der Beziehung ihrer Löslichkeit in organischen Solvenzien (Benzol usw.) unter gewöhnlichem Luftdruck und unter Überdruck zu ihrer natürlichen Bildungsweise. (Festschrift zum 70. Geburtstag des Herrn Dir. Dr. Hermann Krey). Ztschr. f. angew. Chem. **34**, 308, 1921. (251)
114. Das Petroleum von Ubstadt in Baden, Ztschr. Petroleum (Berlin) **17**, 1121, 1921. (252)
115. Betrachtungen zur Bildungsgeschichte des Erdöls, Ztschr. Petroleum **17**, 1921. (Siehe vorliegende Schrift S. 32.) (253)

B. Arbeiten über Nitrile, Ketone, die erste Indigosynthese, Mandelsäure und andere Themen der organischen Chemie.

116. **1864:** Über die Einwirkung des Broms auf einige Nitrile, Doktorarbeit. Freiburg 1864. Versuche in Karlsruhe bei Weltzien ausgeführt.
117. Acetonitrilbromür. Ann. Chem. Pharm. **129**, 124, 1864.
118. **1865:** Die Einwirkung des Broms auf Nitrile. Ann. Chem. Pharm. **133**, 137, 1865.
119. **1867:** De nonnullis recensioribus typi ammoniaci conjunctionibus. Habilitationsschrift, Halle a. S.
120. Über die Einwirkung des Broms auf einige Nitrile. Ann. Chem. Pharm. **142**, 65, 1867.
121. Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Trichlorhydrin. Ann. Chem. Pharm. **142**, 77, 1867.
122. **1870:** A. Emmerling und C. Engler, Synthese des Indigoblaus. Ber. d. D. Chem. Ges. **3**, 885, 1870.
123. **1871:** A. Emmerling und C. Engler, Acetophenonabkömmlinge. Ber. d. D. Chem. Ges. **4**, 147, 1871.
124. Brombenzonitril. Ber. d. D. Chem. Ges. **4**, 707, 1871.
125. **1873:** — mit A. Leist, Über das Aceto-Cinnamon und einige andere, bei der trockenen Destillation von zimtsaurem mit essigsaurem Kalk entstehende Produkte. Ber. d. D. Chem. Ges. **6**, 254, 1873.
126. — mit A. Leist, Neue Methode zur Darstellung von Ketonen. Ber. d. D. Chem. Ges. **6**, 257, 1873.
127. — mit A. Leist, Acetophenon. Ber. d. D. Chem. Ges. **6**, 258, 1873.
128. — mit H. Heine, Über die Einwirkung des Ammoniaks und seiner Abkömmlinge auf die Ketone. Ber. d. D. Chem. Ges. **6**, 638, 1873.
129. Über das Anilido-Acetonitril. Ber. d. D. Chem. Ges. **6**, 1003, 1873.
130. A. Emmerling u. C. Engler, Reduktionsprodukte des Acetophenons mit Natriumamalgam. Ber. d. D. Chem. Ges. **6**, 1005, 1873.
131. **1874:** — mit H. Bethge, Über verschiedene Derivate des Acetophenolalkohols und einiger anderer Ketonalkohole. Ber. d. D. Chem. Ges. **7**, 1129, 1874.
132. — mit H. E. Berthold, Darstellung und Eigenschaften des Triphenylbenzols. Ber. d. D. Chem. Ges. **7**, 1153, 1874.
133. **1875:** — mit L. Volkhausen, Über Nitro- und Amidoderivate des Benzanilids. Ber. d. D. Chem. Ges. **8**, 34, 1875.
134. Zur Bildungsweise des Triphenylbenzols und über das Produkt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetophenon. Ber. d. D. Chem. Ges. **8**, 394, 1875.
135. **1876:** — mit Janecke, Beiträge zur Bereitungsweise des Indols. Ber. d. D. Chem. Ges. **9**, 1411, 1876.

136. **1876:** Eine kleine Verbesserung am Hofmannschen Apparate bei Dampfdichtebestimmungen im Naphtalindampfe. Ber. d. D. Chem. Ges. **9**, 1419, 1876.
137. — mit Janecke, Einiges über die Eigenschaften des Indols, insbesondere die Überführung desselben in Indigoblau. Ber. d. D. Chem. Ges. **9**, 1414, 1876.
138. A. Emmerling u. C. Engler, Zur Synthese des Indigoblaus. Ber. d. D. Chem. Ges. **9**, 1422, 1876.
139. **1878:** Über schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzophenons. Ber. d. D. Chem. Ges. **11**, 922, 1878. (4)
140. Neue Darstellungsweisen und einige Eigenschaften des Tetraphenyläthans. Ber. d. D. Chem. Ges. **11**, 926, 1878. (5)
141. Über einige Derivate des Acetophenons. Ber. d. D. Chem. Ges. **11**, 930, 1878. (6)
142. **1882:** Über künstlichen Indigo. Vortrag am 9. 6. 1882. Verh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **9**, 110, 1880/82. (32)
143. **1885:** Über die direkte Bildung des Orthonitroacetophenons bei Nitrieren des Acetophenons. Ber. d. D. Chem. Ges. **18**, 2238, 1885. (49)
144. — mit E. Hassencamp, Über einige Derivate des Dibromacetophenons. Ber. d. D. Chem. Ges. **18**, 2240, 1885. (50)
145. — mit P. Riehm, Über die Einwirkung von Aceton auf Anilin. Ber. d. D. Chem. Ges. **18**, 2245, 1885. (51)
146. — mit P. Riehm, Über die Einwirkung von Aceton auf Anilin. Ber. d. D. Chem. Ges. **18**, 3296, 1885. (52)
147. **1886:** — mit P. Riehm, Erwiderung an Herrn C. Beyer, die Einwirkung von Aceton auf Anilin betreffend. Journ. f. prakt. Chem. **33**, 95, 1886. (53)
148. — mit P. Riehm, Über die Einwirkung von Acetophenon auf Ammoniak. Ber. d. D. Chem. Ges. **19**, 40, 1886. (54)
149. **1887:** — mit C. Schestopal, Einwirkung von Aceton auf p-Amidoazobenzol. Ber. d. D. Chem. Ges. **20**, 480, 1887. (65)
150. — mit E. Wöhrl, Eine neue Methode zur Darstellung der Mandelsäure und ihrer Derivate. Ber. d. D. Chem. Ges. **20**, 2201, 1887. (66)
151. **1889:** — mit O. Zielke, Einige weitere Derivate des Acetophenons. Ber. d. D. Chem. Ges. **22**, 203, 1889. (77)
152. — mit O. Zielke, Zur Darstellung der Nitromandelsäuren. Ber. d. D. Chem. Ges. **22**, 207, 1889. (78)
153. — mit A. Bauer, Über die Einwirkung des Acetons auf Ortho- und Paraamidophenol. Ber. d. D. Chem. Ges. **22**, 209, 1889. (79)
154. **1893:** — mit Ed. Löw, Verhalten einiger organischer Säuren und Ester bei höherer Temperatur. Ber. d. D. Chem. Ges. **26**, 1436, 1893. (110)
155. — mit M. Steude, Verhalten der Trichloressigsäure bei hoher Temperatur. Ber. d. D. Chem. Ges. **26**, 1443, 1893. (111)
156. — mit L. Dengler, Die Kondensation des Acetophenons durch Erhitzen für sich und mit Chlorzink. Ber. d. D. Chem. Ges. **26**, 1444, 1893. (112)

157. **1895:** Zur Synthese des Indigoblaus. Ber. d. D. Chem. Ges. **28**, 309, 1895. (125)
 158. — mit K. Dorant, Eine Indigobildung unter der Wirkung des Sonnenlichtes. Ber. d. D. Chem. Ges. **26**, 2497, 1895. (126)

C. Veröffentlichungen über Pyridinabkömmlinge.

159. **1889:** — mit W. Kiby, Über das β -Methyl-Pyridylketon. Ber. d. D. Chem. Ges. **22**, 597, 1889. (82)
 160. **1891:** Über die Pyridylketone. Ber. d. D. Chem. Ges. **24**, 2525, 1891. (93)
 161. — mit Rosumoff, Das α -Methylpyridylketon. Ber. d. D. Chem. Ges. **24**, 2527, 1891. (94)
 162. — mit H. Majmon, Das α -Propylpyridylketon. Ber. d. D. Chem. Ges. **24**, 2536, 1891. (96)
 163. — mit F. W. Bauer, Über das α -Äthylpyridylketon und dessen Überführung in Pseudoconhydrin. Ber. d. D. Chem. Ges. **24**, 2530, 1891. (95)
 163a. Notizen über die β -Ketone des Pyridins. Ber. d. D. Chem. Ges. **24**, 2539, 1891. (97)
 164. Über Alkaloid-Synthese. Vortrag am 27. 11. 1891. Verh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **11**, 163, 1888/95. (98)
 165. **1894:** — mit F. W. Bauer, Die Reduktionsprodukte des α -Methylpyridylketons und die Nichtidentität des α -Äthyl-Piperylalkins mit dem aktiven Pseudoconhydrin. Ber. d. D. Chem. Ges. **27**, 1775, 1894. (117)
 166. — mit A. Kronstein, Über Conhydrin und Pseudoconhydrin. Ber. d. D. Chem. Ges. **27**, 1779, 1894. (118)
 167. Zur Kenntnis der Ester und Amide der Pyridincarbonsäuren. Ber. d. D. Chem. Ges. **27**, 1784, 1894. (119)
 168. **1902:** — mit A. Engler, Kondensationsprodukte aus α -Pyridylmethylketon mit Benzaldehyd und o-Nitrobenzaldehyd. Ber. d. D. Chem. Ges. **35**, 4061, 1902. (166)
 169. **1909:** Berichtigende Bemerkungen über Pseudoconhydrin. Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 1909. (199)
 170. **1916:** Über Conhydrin und Pseudoconhydrin. Chem.-Ztg. **1917**, S. 376. (249)

D. Veröffentlichungen über das Ozon.

171. **1870:** C. Engler u. O. Nasse, Über Ozon und Antozon, Ann. Chem. Pharm. **154**, 215, 1870.
 172. **1879:** Historisch-kritische Studien über das Ozon. Leopoldina, Amtl. Organ der Kaiserlichen Leopoldinisch-Carolinischen Deutschen Akademie der Naturforscher. Heft XV, Halle 1879. (9)
 173. **1886:** — mit H. Kast, Ozon. Fehlings Handwörterbuch der Chemie. Bd. IV, 1074—1091, 1886. (55)
 174. **1888:** Bestimmung von Ozon in Luft. Vortrag am 6. 7. 1888; Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **11**, 3, 1888/95. (75)
 175. Über das Ozon. Vortrag am 26. 10. 1888; Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **11**, 9, 1888/95. (76)

176. **1896:** Über den derzeitigen Stand der Ozonfrage. Vortrag am 20. 11. 1896; Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **13**, 71, 1895/1900. (133)
177. Das Ozon, seine chemische Natur, sein Vorkommen in der Atmosphäre und seine sanitäre Bedeutung. Separatabdruck aus d. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **13**, 223, 1895/1900. (134)
178. — mit W. Wild, Mitteilungen über Ozon. Ber. d. D. Chem. Ges. **29**, 1929, 1896. (135)
179. — mit W. Wild, Über die Trennung des Ozons von Wasserstoffsperoxyd und der Nachweis von Ozon in der Atmosphäre. Ber. d. D. Chem. Ges. **29**, 1940, 1896. (136)
180. **1909:** — mit M. Beger, Über die Oxydation von Jod durch Ozon. Vortrag des letzteren in der Karlsruher Chem. Ges. am 29. 10. 1909. Chem.-Ztg. **33**, 1232, 1909. (200b)
181. **1912:** Über das Verhalten des Erdöls gegen Ozon. In Engler-Höfers Handbuch „Das Erdöl“, I, 524—530, 1912. (230b)

E. Veröffentlichungen über Autoxydation.

182. **1891:** — mit C. Schestopal, Autoxydation von Kohlenwasserstoffen. Chem.-Ztg. **1891**, 353. (Mitteilung von Schestopal.) (100)
183. **1897:** — mit W. Wild, Über die sogenannte Aktivierung des Sauerstoffs und über Superoxydbildung. Ber. d. D. Chem. Ges. **30**, 1669, 1897. (137)
184. **1898:** Über Autoxydationen. Vortrag am 18. 5. 1898. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **13**, 131, 1895/1900. (144)
185. — mit J. Weißberg, Über Aktivierung des Sauerstoffs. 2. Mitteilung: Der aktive Sauerstoff des Terpentinöls. Ber. d. D. Chem. Ges. **31**, 3046, 1898. (145)
186. — mit J. Weißberg, Über Aktivierung des Sauerstoffs. 3. Mitteilung: Die Vorgänge bei der Oxydation und der aktivierenden Wirkung des Triäthylphosphins. Ber. d. D. Chem. Ges. **31**, 3055, 1898. (146)
187. **1899:** Über Oxydationsvorgänge. Vortrag am 27. 10. 1899. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **13**, 195, 1895/1900. (150)
188. Über Autoxydation. Vortrag in der Karlsruher Chem. Ges. am 3. 11. 1899. Chem.-Ztg. **1899**, 997—998. (150a)
189. **1900:** Über Aktivierung des Sauerstoffs. 4. Mitteilung: Die Autoxydation des Terpentinöls und einiger anderer ungesättigter Verbindungen. Ber. d. D. Chem. Ges. **33**, 1090, 1900. (152)
190. Über Aktivierung des Sauerstoffs. 5. Mitteilung: — mit J. Weißberg, Die Vorgänge bei der Autoxydation. Ber. d. D. Chem. Ges. **33**, 1097, 1900. (153)
191. Über Aktivierung des Sauerstoffs. 6. Mitteilung: Demonstration der Bildung des Wasserstoffsperoxyds und anderer Superoxyde als Produkte direkter Oxydation. Ber. d. D. Chem. Ges. **33**, 1109, 1900. (154)
192. Über den Vorgang bei der Autoxydation. Vortrag in der Karlsruher Chem. Ges. am 2. 2. 1900. (154a)
193. **1901:** Über Autoxydation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Vortrag in der Karlsruher Chem. Ges. am 5. 7. 1901. (155a)

194. **1901:** Autoxydation und Selbstentzündung. Vortrag am 25. 10. 1901. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **15**, 6, 1901/02. (156)
195. — mit W. Frankenstein, Über Aktivierung des Sauerstoffs. 7. Mitteilung: Autoxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Ber. d. D. Chem. Ges. **34**, 2933, 1901. (157)
196. — mit L. Wöhler, Pseudokatalytische Sauerstoffübertrag. Ztschr. f. anorg. Chem. **29**, 1, 1901. (158)
197. Dasselbe. Sonderdruck. Herrn M. Berthelot zur Jubelfeier fünfzigjähriger wissenschaftlicher Tätigkeit gewidmet. 1901. (158a)
198. **1903:** Die Theorie der Autoxydation. Vortrag. Aus dem Bericht des V. Intern. Kong. f. angew. Chemie, Berlin 1903. Zweite Plenarsitzung, Bd. I. S. 117. (168)
199. Dasselbe. Chem. Ind. **1903**, 283. (168a)
200. Versuche gemeinsam mit Ginsberg, Über Aktivierung des Sauerstoffs. 8. Mitteilung: Autoxydation der Cerosalze und die indirekte Autoxydation. Ber. d. D. Chem. Ges. **36**, 2642, 1903. (169)
201. Berichtigung zu vorst. Abh. Nr. 199 (Ber. **36**, 2642, 1903). Ber. d. D. Chem. Ges. **36**, 3254, 1903. (170)
202. **1904:** Weiteres über Autoxydation. Vortrag in der Karlsruher Chem. Ges. am 15. 1. 1904. (171a)
203. Über Aktivierung des Sauerstoffs. 9. Mitteilung: Ein weiterer Beitrag zur Autoxydation der Cerosalze. Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 49, 1904. (176)
204. Über Aktivierung des Sauerstoffs. 10. Mitteilung: Ein letzter Beitrag zur Autoxydation der Cerosalze. Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 3268, 1904. (177)
205. — mit H. Broniatowski, Über Aktivierung des Sauerstoffs. 11. Mitteilung: Die Autoxydation des Thiophenols. Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 3274, 1904. (178)
206. — mit J. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig 1904; gr. 8. XI und 204 S. bei Vieweg & Sohn. (179)
207. **1906:** Über die Aktivierung der Luft durch Schütteln mit Terpentinöl, Bittermandelöl und Triäthylphosphin. Vortrag in der Karlsruher Chem. Ges. am 11. 5. 1906. Chem.-Ztg. **30**, 546, 1906. (185a)
208. **1909:** — mit O. Herzog, Zur chemischen Erkenntnis biologischer Oxydationsreaktionen. Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 327, 1909. (200)
209. — mit O. Herzog, Bericht über biologische Oxydationsvorgänge. Vortrag am 14. 5. 1909. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **22**, 21—23, 1908/09. (200a)
210. **1910:** — mit W. Becker, Die Bildung der Erdalkaliperoxyde. Sitzungsbericht der Heidelberger Akad. der Wiss. **1910**, 15. Abhdl. (211)
211. **1912:** Molekülverbindungen als Primärstufen chemischer Reaktionen. Reprinted from Original Communications, Eighth International Congress of applied Chemistry, New York **25**, 131, 1912. (225)

210. **1912:** Autorreferat über Nr. 210: Chem.-Ztg. **1912**, 1269. (228)
Dasselbe. Ztschr. f. Elektrochemie **18**, 945, 1912. (229)

F. Veröffentlichungen über die Radioaktivität von Mineralquellen.

211. **1904:** Der neueste Stand der Radiumfrage, Vortrag am 28. 10. 1904; Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **18**, 5, 1904/5. (173)
212. **1905:** Die Radioaktivität der Thermalquellen von Baden-Baden. Vortrag in der Deutschen Bunsengesellschaft am 2. 6. 1905; Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 714, 1905. (181)
213. — mit H. Sieveking, Nouvelle Appareil pour la Détermination de la Radioactivité des Sources Thermales; Arch. d. Sciences Phys. et Nat. **110**, 1905; Phys. Ztschr. **6**, 700, 1905. (180)
214. Ein neuer Apparat zur Messung der Radioaktivität von Mineralquellen, Vortrag in der Karlsruher Chem. Ges. am 14. 7. 1905. (180a)
215. Die Radioaktivität der Mineralquellen des unteren Schwarzwalds. Vortrag am 17. 11. 1905; Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **19**, 6, 1905/6. (182)
216. — mit F. A. Weber, Untersuchungen mit dem Schlamm der Thermen von Baden-Baden; Vortrag des letzteren in der Karlsruher Chem. Ges. am 8. 12. 1905; Chem.-Ztg. **30**, 5, 1906. (182a)
217. **1906:** Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen. Aus der Festschrift des Naturw. Ver. Karlsruhe zur Feier der goldenen Hochzeit des Großherzogs Friedrich und der Großherzogin Luise von Baden 1906. (183)
218. Über die Radioaktivität einer Reihe in- und ausländischer Mineralquellen. Vortrag in der Karlsruher Chem. Ges. am 22. 6. 1906; Chem.-Ztg. **30**, 766, 1906. (185b)
219. **1907:** — mit H. Sieveking, Zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen und deren Sedimente. Ztschr. f. anorg. Chem. **53**, 1, 1907. (186)
220. — mit H. Sieveking, Die Radioaktivität der Mineralquellen. Chem.-Ztg. **1907**, 66. (189)
221. — mit H. Sieveking, Radium und Radioaktivität der Mineral- und Thermalquellen; Rud. Mosses Bäder-Almanach **1907**, X. Aufl. (196)
222. **1908:** Über Metallstrahlen; Vortrag am 10. 1. 1908. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **21**, 15, 1907/08. (196a)
223. **1909:** Die Radioaktivität der Thermalquellen von Baden-Baden. Die Hauptstollenquelle — Friedrichsquelle — in Baden-Baden. Separat datiert 21. 5. 1909. (201)
224. **1912:** — mit H. Sieveking, Zur Radioaktivität der Mineralquellen; Radium in Biologie und Heilkunde, Bd. **1**, Heft 10/11. 1912. (222)
225. **1913:** Über die Entstehung radioaktiver Quellen; Radium in Biol. und Heilk., Bd. **2**, 123, 1913. (232)
226. — mit H. Sieveking, Über die Verwendung des Fontaktskops zur Bestimmung des Emanationsgehalts von Quellwässern.

- Bemerkung zu der Mitteilung der Herren Hammer und Vohsen. Phys. Ztschr. **14**, 658, 1913. (237)
227. **1913**: Über die im Jahre 1911 bei Krozingen oberhalb Freiburg in Baden gelegentlich des Suchens nach Kalisalzen erbohrte Thermalquelle, genannt Nenaquelle. Vortrag in der Karlsruher Chem. Ges. am 27. 6. 1913; Chem.-Ztg. **1913**, 831. (238)
228. Über die in der Nähe des Bahnhofs Krozingen erbohrte Thermalquelle und über einige sogenannte Manganknollen aus dem mittleren Buntsandstein der Umgebung von Baden-Baden. Vortrag im Naturw. Ver. Karlsruhe am 18. 7. 1913; Karlsruher Ztg. v. 23. 7. 1913. (239)
229. **1914**: — mit H. Sieveking und A. Koenig, Neue Beiträge zur Messung der Radioaktivität von Quellen. Chem.-Ztg. **1914**, 425, 446. (240)
230. — mit H. Sieveking und A. Koenig, Die Verwendbarkeit des Fontaktoskops zur Messung der Radioaktivität von Quellwässern. Phys. Ztschr. **15**, 441—447, 1914. (241)
231. **1916**: — mit A. Koenig, Über die verbesserte Form des Fontaktoskops nach Engler und Sieveking, Phys. Ztschr. **17**, 73, 1916. (246)

G. Veröffentlichungen über Desinfektion, Lysol usw.

232. **1879**: Über die Übertragung der Fäulniskeime von flüssigen Medien aus durch die Luft auf andere Körper. Vortrag am 6. 6. 1879; Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **8**, 161, 1875/80. (15)
233. **1885**: Über Desinfektion. Bad. Gew.-Ztg. **18**, 331—333, 337—341, 346—349, 354—355, 373—375, 381—384, 393—395, 413—415, 1885. (42)
234. Desinfektion. Ladenburgs Handwörterbuch der Chemie III, 164, 1885 (d. i. Enzyklopädie der Naturwissenschaften II. Abt., III. Teil). (43)
235. **1890**: Die Theerölseifenlösungen und das Lysol, ein neues Desinficiens. Pharm. Zentralhalle (N. F.) **11**, 449, 1890. (89)
- Desgl. Dingl. Polyt. Journ. **278**, 26, 78, 83, 1890. (89a)
236. Zur Frage der Teeröl-Seifenlösungen: Sapocarbol und Lysol. Pharm. Zentralhalle **11**, 649, 1890; Dingl. Polyt. Journ. **278**, 83, 1890. (90)
237. **1892**: — mit E. Dieckhoff, Über die Teeröl-Seifenlösungen in ihrer Anwendung zur Desinfektion, insbesondere über das Lysol. Arch. d. Pharm. **230**, 561—589, 1892; Ausführl. Ref. in Dingl. Polyt. Journ. **294**, 43, 1894. (103)
238. **1894**: — mit E. Dieckhoff, Über wasserlösliche Kresolpräparate. Arch. d. Pharm. **232**, 351, 1894. (120)
239. **1895**: — mit E. Dieckhoff, Über Kresol-Seifenlösungen. Pharm. Ztg. **1895**, 53. (124)

H. Veröffentlichungen über Staubexplosionen.

240. **1885**: Die Explosionen staubförmiger Körper. Vortrag am 19. 6. 1885; Verh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **10**, 81, 1883/88. (44)

241. **1885:** Beiträge zur Kenntnis der Staubexplosionen. Bad. Gew.-Ztg. **18**, 425—426, 439—441, 1885. (45)
242. Beiträge zur Kenntnis der Staubexplosionen. Chem. Ind. **8**, 171—173, 1885. (46)
243. Über die Ursachen der Explosionen in Ruß-Öfen. Chem. Ind. **8**, 385, 1885. (47)
244. **1907:** Einfacher Versuch zur Demonstration der gemischten Kohlenstaub- und Gasexplosionen. Chem.-Ztg. **1907**, 358. (187)
245. Schlagende Wetter. Vortr. am 26. 4. 1907; Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **20**, 23, 1906/07. (188)
246. Über gemischte Grubenexplosionen. Vortrag in der Karlsruher Chem. Ges. am 3. 5. 1907. (188a)

J. Veröffentlichungen verschiedenen, hauptsächlich chemisch-technischen und historischen Inhalts.

247. **1871:** Über die Anwendung der schwefligen Säure in der Zuckerrfabrikation. Masch.-Konstr. **4**, 188, 1871.
248. Weitere Abhandlungen auf dem Gebiete der Zuckerindustrie siehe Ztschr. d. Ver. f. Zuckerind. im Deutsch. Reich in den Siebziger Jahren.
249. F. Stohmann und C. Engler, Handbuch der technischen Chemie. Nach H. Payens Chimie Industrielle frei bearbeitet. **1872:** I. Bd. Anorganische Chemie von C. Engler. 745 S., 193 Holzschnitte und 17 Kupfertafeln, Stuttgart 1872.
- 1874:** II. Bd. Organische Chemie von F. Stohmann, unter Mitwirkung von C. Engler. 876 S., 210 Holzschnitte und 33 Kupfertafeln, Stuttgart 1874.
250. **1877:** Gutachten über die Errichtung einer Seifensiederei. Bad. Gew.-Ztg. **1877**, 150; Dingl. Polyt. Journ. **228**, 480, 1878. (1)
251. Über Kühnes Versuche mit der Netzhaut. Vortrag am 26. 1. 1877. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **8**, 81, 1875—80. (2)
252. **1878:** Über Sehpurpur. Vortrag am 1. 2. 1878. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **8**, 114, 1875—80. (3)
253. **1879:** Zur Verarbeitung der Rückstände von der Blutlaugensalzfabrikation. Chem. Ind. **2**, 323, 1879; Ref.: Ztschr. f. d. Chem. Großgew. IV, 59. (10)
254. Über die accessorischen Bestandteile der Luft. Vortrag am 23. 5. 1879. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **8**, 157, 1875 bis 1880. (14)
255. Über das Eindringen von Wasser in Hohlräume. Vortrag am 31. 10. 1879. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **8**, 168, 1875/80. (16)
256. Die Vorbereitung für den Eintritt in die chem. Technik. Bad. Gew.-Ztg. **12**, 305—311, 1879. (17)
257. **1882:** — mit C. Bader, Neuerungen an Apparaten zur Darstellung von Blutlaugensalz. (D. R. P. 23132 vom 19. 7. 1882.) Chem. Ind. **6**, 261, 1883. (31)

258. **1882:** Über Beseitigung und Verwertung der Fäcalstoffe. Vortrag am 10. 11. 1882. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **9**, 122, 1880/82. (33)
259. **1884:** Über den heutigen Stand der Teerfarbenindustrie. Vortrag im Ver. D. Ing. zu Mannheim am 1. 9. 1884. Ztschr. d. Ver. D. Ing. **28**, 937—940, 953—958, 1884. (37)
260. **1887:** Nekrolog auf Dr. Karl Birnbaum. Ber. d. D. Chem. Ges. **20**, 473, 1887. (63)
261. Desgl. Beilage zu Nr. 56 der Karlsruher Ztg. von 6. 3. 1887. (64)
262. Die Herstellung von Poudrette-Dünger und Ammoniaksalzen nach dem Freiburger Verfahren. Gesundheit **1887**, 273; Chem. Ind. **11**, 184, 1888. (69)
263. Seit 1887 Herausgeber vom: Handbuch der chemischen Technologie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten und Technikern bearbeitet und herausgegeben von P. A. Bolley und nach dessen Tode von K. Birnbaum. Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt von C. Engler.
8 Bände, von denen die meisten in einzelne Gruppen geteilt sind. gr. 8°. Braunschweig bei Friedr. Vieweg & Sohn.
Die dritte Folge von Bolleys Hdb. der Chemischen Technologie erscheint zurzeit unter dem Titel:
264. Neues Handbuch der Chemischen Technologie, herausgegeben von C. Engler bei Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig seit 1912.
265. **1888:** Künstliche Medikamentstoffe. Vortrag am 1. 6. 1888. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **11**, 1, 1888/95. (74)
266. **1889:** Der Stein der Weisen. Nebst Anhang: Bemerkungen zu Kants Ansichten über die Chemie als Wissenschaft. Festrede beim Direktoriatswechsel an der Gr. Techn. Hochschule zu Karlsruhe am 9. 11. 1889. Karlsruhe 1889 bei G. Braun. (83)
267. Molekulargewichtsbestimmung. Dingl. Polyt. Journ. **273**, 218, 1889. (Bericht von C. Klinge über Versuche, die auf Veranlassung von C. Engler ausgeführt wurden.) (85)
268. Mühlhäuser, Die Technik der Rosalinfarbstoffe. (Bücherbesprechung.) Dingl. Polyt. Journ. **274**, 192, 1889. (86)
269. **1891:** — mit G. Rupp, Über die Beschaffenheit des amerikanischen Schweinefettes. Ztschr. f. angew. Chem. **1891**, 389—371. (99)
270. **1892:** — mit H. Bunte, Berichte über die chemische Untersuchung der Hauptstollenquelle in Baden-Baden vom 7. 2. 1892. (102)
271. Vier Jahrzehnte Chemischer Forschung unter besonderer Rücksicht auf Baden als Heimstätte der Chemie. Festschrift der Techn. Hochschule z. 40jähr. Reg.-Jub. des Großherzogs Friedrich von Baden. 1892. (101)
272. — mit G. Rupp, Über bleihaltige Faßhahnen. Dingl. Polyt. Journ. **284**, Heft 13, 1892. (104)
273. **1893:** Die Elemente. Vortrag am 5. 5. 1893. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **11**, 215, 1888/95. (109)

274. **1894:** — mit H. Kast, Ultramarin. Aus Ladenburg, Handwörterbuch d. Chemie, XII, 1894 (d. i. Encyklopädie d. Naturwissenschaften II. Abt. III. Teil). (122)
275. **1895:** Über Synthese pflanzlicher und tierischer Stoffe aus Elementen. Vortrag am 1. 3. 1895. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **11**, 287, 1888/95. (128)
276. Das Argon. Vortrag am 3. 5. 1895. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **11**, 293, 1888/95. (129)
277. Das System der Elemente. Vortrag am 29. 11. 1895. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **13**, 24, 1895/1900. (130)
278. **1899:** Über ein neues Element „Koronium“. Vortrag am 3. 3. 1899. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **13**, 172, 1895/1900. (148)
279. Ansprachen bei der Feier der Einweihung der Neubauten und der Aula der Techn. Hochschule Karlsruhe am 17., 18. und 19. 5. 1899. (149)
280. **1902:** Darstellung künstlicher Diamanten. Vortrag am 18. 6. 1902. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **16**, 5, 1902/03. (164)
281. Über chemische Gerätschaften aus Bergkrystall. Vortrag am 5. 12. 1902. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **16**, 9, 1903. (165)
282. **1903:** Mitteilung von den Versuchen von A. Frank über die technische Nutzbarmachung des freien Stickstoffs der Luft für Industrie und Landwirtschaft. Vortrag in der Karlsruher Chem. Ges. am 19. 6. 1903. (168b)
283. Das periodische System der Elemente. Vortrag am 23. 10. 1903. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **17**, 7, 1903/04. (171)
284. **1904:** Eine neue elektrische Bogenlampe. Vorführung am 4. 3. 1904. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **17**, 22, 1903/04. (172)
285. Überblick über die geschichtliche Entwicklung des chemischen Unterrichts an der Techn. Hochschule und seine Verbindung mit Wissenschaft und Technik. Vortrag in der Karlsruher Chem. Ges. am 30. 5. 1904. (172a)
286. Zur Geschichte der Entdeckung des Schießpulvers. Vortrag am 11. 11. 1904. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **18**, 8, 1904/05. (174)
287. **1906:** Über einen Riesendiamanten. Vortrag am 4. 5. 1906. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **19**, 26, 1905/6. (185)
288. **1908:** Über die Entwicklung des Chemiestudiums in Karlsruhe. Vortrag in der Karlsruher Chem. Ges. am 31. 1. 1908; Chem.-Ztg. **32**, 222, 1908. (196b)
289. **1911:** Über Zerfallsprozesse in der Natur. Vortrag. Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Verhandlungen 1911. (212)
Dasselbe. Sonderdruck, Leipzig 1911 bei Hirzel.
290. **1912:** — mit Le Blanc, Die Ausländer an den deutschen Hochschulen. Chem.-Ztg. **1912**, 251. (221)
291. **1913:** J. Wolf, Die Volkswirtschaft in Gegenwart und Zukunft (Bücherbesprechung). Chem.-Ztg. **1913**, 187. (233)
292. — mit L. Wöhler, Anorganische Chemie. In: Kultur der Gegenwart Bd. 2, Chemie usw. 1913. (236)

K. Reiseberichte.

18. **1883:** Bericht über einen Besuch der Erdöldistrikte Ostgaliziens. Vortrag im Naturw.-Ver. Karlsruhe am 25. 5. 1883. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **10**, 1, 1883/85. (36)
24. **1885:** Reise in den Kaukasus. Vortrag im Naturw. Ver. Karlsruhe am 22. 1. 1886. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **10**, 99, 1883/88. (56)
25. Das Erdöl von Baku. Reisebericht. Dingl. Polyt. Journ. **260**, 337, 433, 481, 525, 1886. (57)
51. **1893:** Reiseerinnerungen aus Amerika. Vortrag im Naturw. Ver. Karlsruhe am 13. 10. 1893. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **11**, 226, 1888/95. (115)
62. **1897:** Eine Reise in die Karpathen. Vortrag im Naturw. Ver. Karlsruhe am 18. 6. 1897. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **13**, 97, 1895/1900. (142)
63. Eine Studienreise nach Ägypten und an das Rote Meer im Jahre 1897. Zwei Vorträge im Naturw. Ver. Karlsruhe am 7. 5. 1897 und 11. 2. 1898. Verhdl. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **13**, 81—87, 127—130, 1895/1900. (143)
293. **1913:** Eindrücke vom Internationalen Kongreß in New-York. Vortrag am 31. 1. 1913 in der Karlsruher Chem. Ges. und dem Naturw. Ver. Ref.: Chem.-Ztg. **1913**, 282. (232a)

Über Erdöl, Bitumen, Ölschiefer und künstliche Schmieröle.

1. Kapitel.

Zur Bibliographie des Erdöls 1912—1921.

Bevor wir die Ergebnisse der Experimentaluntersuchungen besprechen, die auf dem Gebiete der Bitumina und der Mineralöle in den letzten 10 Jahren in der Abteilung für Chemie der Karlsruher Technischen Hochschule ausgeführt worden sind, mögen die hierher gehörigen rein literarischen Arbeiten erwähnt sein, denen ein Überblick über die Bibliographie des Erdöls von 1912 bis 1921 hinzugefügt ist.

1. Unter diesen Werken muß als erstes erwähnt werden das **Engler-Höfersche Handbuch „Das Erdöl“ (Verlag von S. Hirzel in Leipzig 1909—1919)**. Stolz dürfen Herausgeber, Mitarbeiter und Verleger auf dieses Werk zurückblicken, das unter schwierigsten Verhältnissen zu vollenden, wahrlich kein leichtes Vorhaben war. Das Gesamtwerk gestaltete sich inhaltlich wie folgt:

Erster Band: **Die Chemie und Physik des Erdöls**. In Gemeinschaft mit Dr. J. Berlinerblau, †Geh. Medizinalrat Prof. Dr. W. Ebstein, Dipl.-Ing. N. Hviid, Dr. H. Köhler und Prof. Dr. L. Ubbelohde bearbeitet von Geh. Rat Prof. Dr. C. Engler. XX und 856 Seiten. Mit 45 Abbildungen und Tabellen-Beilage. Leipzig 1913.

Zweiter Band: **Die Geologie, Gewinnung und der Transport des Erdöls**. In Gemeinschaft mit Dr. Max Albrecht, Dr. Ernst Albrecht, k. k. Ministerialrat Johann Holobek, und †Bergdirektor Josef Muck, bearbeitet von Hofrat Hans von Höfer. XX und 967 Seiten. Mit 307 Abbildungen und 26 Tafeln. Leipzig 1909.

Dritter Band: **Die Technologie des Erdöls und seiner Produkte**. Unter Mitwirkung von †Prof. Dr. H. Kast, Dr. C. F. Lossen und Fabrikdirektor R. A. Wischin bearbeitet von Direktor Dr. Leopold Singer, Industrieller Konsulent der Allgem. Depositenbank Wien. XVI und 1244 Seiten. Mit 1030 Abbildungen im Text und auf 20 Tafeln. Leipzig 1911.

Vierter Band: **Die Prüfung und Verwendung des Erdöls, des Erdgases und der Erdölprodukte**. Herausgegeben von Geh. Rat Prof. Dr. C. Engler. I. Teil: Technische Analyse des Erdöls, des Erdgases und der Erdölprodukte, von Dr. D. Holde und Dr. C. Koettnitz, unter Mitwirkung von Dr. G. Meyerheim und Dr. E. Czako.

II. Teil: Verwendung des Erdöls, des Erdgases und der Erdölprodukte von Direktor Dr. L. Singer, Dr. E. Czako, †St. Goulischambaroff, Dr. S. Aisinmann, Dipl.-Ing. A. v. Schmidt, k. Baurat F. Nallinger, Dr.

E. Terres, Prof. Dr. L. Ubbelohde, Prof. Dr. C. Engler und Dr. K. Pfeiffer. XVI und 778 Seiten. Mit 368 Abbildungen. Leipzig 1916.

Fünfter Band: **Die Erdölwirtschaft.** Redigiert von Hans Höfer, Edler von Heimhalt, Ingenieur, Dr. mont. h. c. Hofrat, em. o. ö. Professor der montan. Hochschule Leoben, bearbeitet von Dr. rer. pol. Hellmuth Wolff, Universitätsprofessor in Halle a. S., unter Mitwirkung von Dr. G. Albrecht in Berlin-Lichterfelde, E. Camerana, kgl. Chefingenieur in Bologna, Dr. E. Graefe, Professor, Direktor in Dresden, F. Hasse, Bergrat in Oberhausen, Dr. Joh. Herbing in Halle a. S., Jos. Mendel, Mitarbeiter des „Petroleum“ in Berlin-Wilmersdorf, J. D. Northrope, Vorstand des Statistischen Amtes der U. S. Geological Survey in Washington, Dr. M. Rusch, Reg.-Rat in Dresden, Dr. P. Schwarz in Berlin, Joan Tanasescu, Oberingenieur in Bukarast. IX und 517 Seiten. Mit 9 Abbildungen. Leipzig 1919.

Das Generalregister des gesamten Handbuches, bearbeitet von Dr. J. Tausz und Frau Dr. M. Tausz-Peter, ist unter der Presse. Die Benutzung des Werkes wird damit wesentlich erleichtert sein.

Es ist in Aussicht genommen, die Vorarbeiten für die zweite Auflage des Handbuches so weit zu fördern, daß bedeutendere Fortschritte und Neuerungen auf den Gebieten, die das Werk umfaßt, bereits als Nachtrag zur ersten Auflage zusammen mit diesem Generalregister veröffentlicht werden können. Die Schwierigkeiten, die sich diesem Plane seither insbesondere bei der Literaturbeschaffung entgegenstellten, ließen sich früher nicht so weit beheben, daß jetzt schon ein einigermaßen vollständiges Bild der Entwicklung dieses ausgedehnten Gebietes in wissenschaftlicher und technischer Beziehung entstanden wäre. Diese Aufgabe hat aber künftig die zweite Auflage des Werkes zu erfüllen, bis zu deren Ausgabe die anhangsweise zu diesem Kapitel gegebene Übersicht über die Mineralölliteratur der letzten 10 Jahre und der hoffentlich bald erscheinende Nachtrag zum Handbuche den Fachgenossen einige Zeitersparnis verschaffen mag.

2. Das von C. Engler herausgegebene „Neue Handbuch der Chemischen Technologie“ (zugleich 3. Folge von Bolleys Handbuch der chemischen Technologie), das im Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig erscheint, konnte hinsichtlich der Chemie und Technologie des Erdöls durch zwei Werke ausgebaut werden. Es sind erschienen:

H. v. Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten, 3. Aufl. 367 Seiten mit 1 Tafel und 33 Figuren, Braunschweig 1912; und

R. Kissling, Chemische Technologie des Erdöls und der ihm nahestehenden Naturerzeugnisse: Erdgas, Erdwachs und Erdpech (Asphalt). XXII und 805 Seiten mit 4 Tafeln und 277 Figuren. Braunschweig 1915.

3. Es sei auch erwähnt die Neuauflage:

L. Ubbelohde, Tabellen zum Englerschen Viskosimeter. 2. Aufl. Leipzig 1918.

Anhang: Allgemeine Übersicht über die Erdölliteratur der letzten zehn Jahre. Inzwischen hat bekanntlich Dr. L. Singer Jahr für Jahr die Mühe auf sich genommen, über die Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie fortlaufend zu berichten. Seine Berichte, die gegen zehntausend Literaturstellen und Patente berücksichtigen, geben eine gute Vorstellung von dem Interesse, das allenthalben insbesondere auch während des Krieges diesem Industriezweig entgegengebracht wurde.

Dr. Singer hat seine Fortschrittsberichte in der Chemischen Revue der Fett- und Harz-Industrie, in der Zeitschrift Petroleum (Berlin, Verlag für Fachliteratur G. m. b. H.) und in der Österreichischen Chemiker-Zeitung veröffentlicht und es finden sich Berichte über das Jahr

- 1911:** Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **19**, 133, 162, 184, 212, 239, 267, 292 (1912);
1912: ebenda **21**, 32, 49, 80, 105, 134, 161, 190 (1914);
1913: ebenda **21**, 208, 215, 222, 232 (1914);
1914: ebenda **22**, 51, 61, 70, 82 (1915) und Petroleum **10**, 677, 729, 778, 816, 855 (1914/15);
1915: Petroleum **11**, 1109, 1174, 1237, 1302 (1915/16); **12**, 8, 20 (1916/17); und Österr. Chem.-Ztg. **19**, 136, 151 (1916); Chem. Umschau der Fett- u. Harz-Ind. **23**, 103, 113, 145 (1916);
1916: Petroleum **13**, 354, 385, 607, 875, 931, 988, 1053 (1917/18); **14**, 14, 177 (1918/19); ferner Österr. Chem.-Ztg. **21**, 1, 47 (1918);
1917: Petroleum **14**, 602, 847, 1222 (1918/19); **15**, 18, 403, 670, 759, 799; 884 (1919/20); **16**, 11 (1920); Österr. Chem.-Ztg. **21**, 199 (1918);
1918: Petroleum **16**, 745, 783, 819 (1920); **17**, 42, 120, 149, 221, 260, 297, 371, 440, 657, 854, 925, 966, 1001, 1041, 1090, 1131, 1179, 1226, 1263, 1302, 1341 (1921); **18**, 10 usw. (1922).

Nicht minder willkommen sind die Fortschrittsberichte für die Erdölindustrie, die Dr. R. Kissling alljährlich in der Chemiker-Zeitung (Cöthen) gab, und zwar für die Jahre

- 1912 u. 1913:** Chem.-Ztg. **1914**, 1273, 1284, 1290;
1914 u. 1915: Chem.-Ztg. **1916**, 713, 735, 759, 782;
1916 — 1918: Chem.-Ztg. **1919**, 897, 905, 913; **1920**, 85;
1919: Chem.-Ztg. **1920**, 569, 577, 590;
1920: Chem.-Ztg. **1921**, 1121, 1145, 1169, 1173, 1197.

Auch die systematischen Register des Chemischen Zentralblatts erleichtern die Auffindung von Arbeiten auf dem Gebiet der Erdölchemie. Wir verweisen deshalb außer auf die alphabetischen Register auch auf: Chemisches Zentralblatt

- | | |
|--|---|
| 1912 , Band I, Seite LXIX; Band II, Seite LXXV. | 1917 , Band I, Seite II; Band II, Seite XXXIX. |
| 1913 , Band I, Seite LXXVIII; Band II, Seite LXXVII. | 1918 , Band I, Seite LIII; Band II, Seite XLVIII. |
| 1914 , Band I, Seite LXXVI; Band II, Seite LVIII. | 1919 , Band II, Seite XLII; Band IV, Seite LVII. |
| 1915 , Band I, Seite LVIII; Band II, Seite LVIII. | 1920 , Band II, Seite LII; Band IV, Seite LVIII. |
| 1916 , Band I, Seite LIV; Band II, Seite LII. | 1921 , Band II, Seite LXVIII; Band IV, Seite LXXXVII. |

In der Chemisch-Technischen Übersicht der Cöthener Chemiker-Zeitung handelt der 19. Abschnitt u. a. von Mineralöl, Asphalt usw. Diese Beilage

wurde bekanntlich bis 1916 Repertorium genannt. Die betreffenden Stellen finden sich in den Registern der Jahre:

| | | | |
|------------------|-------|--|----------------|
| Chem.-Ztg. Rep. | 1912, | Seite 44 | des Registers, |
| | 1913, | " 43 | " " |
| | 1914, | " 30 | " " |
| | 1915, | " 25 | " " |
| | 1916, | " 20 | " " |
| | 1917, | " 18 | " " |
| Chem.-Ztg. Chem. | 1918, | " 12 | " " |
| Technische Über- | 1919, | " 23 | " " |
| sicht. | 1920, | " 24 | " " |
| | 1921, | " 3, 20, 67, 81, 96, 112, 140, 196, 221, 246, 257, 293, 301, 343 | des Textes. |

In den Jahresberichten über die Leistungen der Chemischen Technologie von P. F. Schmidt, B. Rassow und von 1914 bis 1919 W. Everding (Leipzig bei J. A. Barth) finden sich über Erdöl, Erdölprodukte und Schmiermittel Referate für das Jahr

| | | | |
|-------|--------|-------------------|----------------|
| 1912: | 58, I, | Seite 94—124; II, | Seite 571—577; |
| 1913: | 59, I, | " 101—131; II, | " 534—561; |
| 1914: | 60, I, | " 79—93; II, | " 423—436; |
| 1915: | 61, I, | " 46—55; II, | " 330—346; |
| 1916: | 62, I, | " 54—65; II, | " 254—266; |
| 1917: | 63, I, | " 54—68; II, | " 235—242; |
| 1918: | 64, I, | " 45—54; II, | " 193—199; |
| 1919: | 65, I, | " 83—98; II, | " 306—326; |
| 1920: | 66, I, | " 99—115; II, | " 357—372. |

Speziell über die Naphtalogie in Rußland hat M. A. Rakusin seine jährlichen Berichte bis 1913 in der Zeitschrift Petroleum (Berlin) veröffentlicht, und zwar für 1912: Petrol. 8, 1421, 1913; für 1913: Petrol. 10, 57, 98, 1914.

Schließlich soll auch noch auf die einschlägigen Referate in R. Meyers Jahrbuch der Chemie verwiesen sein.

Die aus den Karlsruher Chemischen Laboratorien während der letzten zehn Jahre hervorgegangenen Einzelabhandlungen, die mit der Erdölchemie in Zusammenhang stehen, werden in den folgenden Kapiteln behandelt.

2. Kapitel.

Über die Entstehung der Bitumina, besonders des Erdöls.

Es folgen nun Auszüge aus Abhandlungen über Untersuchungen aus dem Karlsruher Chemischen Institut, die seit der Ausgabe des I. Bandes des Engler-Höfer'schen Handbuches, „Das Erdöl“, im Jahre 1912 entstanden sind, zum Teil an Hand von Autoreferaten der Bearbeiter. Nur zitiert, aber nicht referiert, sind diejenigen Arbeiten C. Englers, deren Inhalt seinerzeit im wesentlichen noch in jenen Band des Handbuches aufgenommen werden konnte, die aber nach demselben veröffentlicht worden sind und den Zu-

sammenhang mit den neueren Untersuchungen vermitteln. Es sind dies folgende Schriften:

C. Engler, Über Zerfallsprozesse in der Natur, Leipzig 1911.

Das Bitumen, Chem.-Ztg. **1912**, 65, 82; Chem. Zentralbl. **1912**, I, 1050; Engler-Höfers Hdb. I, 28.

Die Bildung der Hauptbestandteile des Erdöls. Ztschr. Petroleum (Berlin) **7**, 309, 1912; Chem. Zentralbl. **1912**, I, 1143; Engler-Höfer I, 422, 801.

Engler und E. Severin, Katalyse und Erdölbildung, Z. f. angew. Chem. **25**, 153, 1912; Chem. Zentralbl. **1912**, I, 1142; Engler-Höfers Hdb. I, 412.

Derselbe mit S. Bobrzynski, Zur Frage der Entstehung des Erdöls Chem.-Ztg. **1912**, 837; Petrol. Review **27**, 41, 1912.

C. Engler, Ein Beitrag zur Frage der Bildung des Asphalts. 8. Intern. Kongr. f. angew. Chem. in New York. Original Communications **25**, 661, 1912; Chem.-Ztg. **1912**, 1188.

A. Über die Konstitution der fossilen Organoide.

C. Engler und J. Tausz haben in der Festschrift zum 70. Geburtstag des Herrn Dir. Dr. Hermann Krey (Ztschr. f. angew. Chem. **34**, 308, 1921) einen Beitrag gegeben zur Frage nach der Konstitution der fossilen Organoide (Bernstein, Copal, Dammar, Bitumen der Steinkohlen, der Ölschiefer, der Schwelkohlen, des Pyropissits) und der Beziehung ihrer Löslichkeit in organischen Solvenzien (Benzol usw.) unter gewöhnlichem Luftdruck und unter Überdruck zu ihrer natürlichen Bildungsweise: Das Bitumen der Cannelkohle wird, wie Fr. Fischer und Glud festgestellt haben (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1460, 1916; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 1089), nach dem Erhitzen mit Benzol im Autoklaven auf 270° erheblich löslicher als beim bloßen Extrahieren mit kochendem Benzol unter gewöhnlichem Luftdruck. Dies ist jedoch nach Engler nicht als eine Folge des höheren Druckes, sondern nur der höheren Temperatur anzusehen, wodurch eine partielle Depolymerisation des sehr hochmolekularen Bitumens zu durchschnittlich niedrigeren molekularen und deshalb leichter löslichen Produkten herbeigeführt wird. Versuche der Verfasser mit Württemberger und Braunschweiger Posydonienschiefern bestätigten diese Ansicht. Es wurden jeweils zwei Parallelversuche durchgeführt. Bei der einen Versuchsreihe wurde das bituminöse Material vor der Extraktion eine Stunde lang trocken auf 270° erhitzt und darauf mit kochendem Benzol extrahiert. In der Parallelversuchsreihe wurde jeweils mit dem Benzol im Autoklaven auf 270° erhitzt und darauf mit kochendem Benzol extrahiert. In beiden Fällen wurde fast die gleiche, erheblich größere Löslichkeit des Bitumens in Benzol erreicht. Aus diesem Verhalten der hochpolymeren Bitumen beim Erhitzen kann zurückgeschlossen werden, daß alle schwerlöslichen fossilen Organoide, die beim Erhitzen löslich oder löslicher werden, durch Polymerisation entstandene natürliche Gebilde sind. Harze, Fette, Wachse unterliegen zunächst einem natürlichen Verseifungsprozeß mit Wasser unter Bildung freier hochmolekularer Fett- und Harzsäuren. Unter Abspaltung von Kohlendioxyd und wahrscheinlich auch von Wasser und Methan oder unter Bildung von Resten ungesättigter Kohlenwasserstoffe sind dann mit der Zeit die hochpolymerisierten Hartorganoide (Bernstein, Copal, Dammar, Bitumen der Kohlen und Schiefer) entstanden (Chem. Zentralbl. **1921**, III, 519).

B. Über die Rolle des Suberins bei der Inkohlung und Bituminierung.

Im Zusammenhang mit dem Fragenkomplex der Genesis der Bitumina hat K. Pfeiffer auf die Rolle hingewiesen, welche auch das Suberin der Borken während der Bituminierung und Inkohlung spielt und welche an seinem Vorkommen im Waldboden, im Torf und in Braunkohlen usw., sowie an seinem Verhalten gegen Lösungsmittel und beim Erhitzen studiert werden kann. Er weist auf die Analogie hin, die zwischen dem Übergang der löslichen Anabitumen zu unlöslichen Polybitumen (nach Engler) einerseits und den Umwandlungen des Suberins (nach v. Schmidt) andererseits besteht. Das Suberin, dessen chemische Natur noch immer weitgehend in Dunkel gehüllt ist, trotz der schönen Arbeiten von v. Höhnelt (Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. Wien, Math. Nat. Kl. **76**, 1. Abt.), Kügler (Diss. Straßburg 1884) und v. Schmidt (Wiener Monatsh. f. Chem. **25**, 277, 302, 1904; **31**, 347, 1910) macht bekanntlich etwa 40 Proz. des Flaschenkorkes aus und verleiht ihm seine charakteristischen Eigenschaften. Etwa ein Viertel davon sind Glyzeride und in Chloroform, Benzol u. a. löslich; der größere Teil aber ist praktisch frei von Glyzerin, in organischen Lösungsmitteln unlöslich, und wird erst durch alkoholisches Kali in lösliche Kalisalze verwandelt. Aus diesen Kalisalzen (deren Gewinnung und Verwertung als Seifenersatz i. J. 1917 von Maria Steigert im Karlsruher Chemischen Institut angeregt wurde) fällt Salzsäure ein Säuregemisch, das hauptsächlich aus Phellonsäure neben mindestens 3 anderen Säuren besteht und in Chloroform usw. löslich ist. Dieses Säuregemisch geht nach v. Schmidt bei 140° in ein Produkt (künstliches Suberin) über, das in Chloroform usw. unlöslich ist, beim Erhitzen nicht mehr erweicht und für Gas impermeabel ist. Mit Holzmehl verrührt und auf 140° erhitzt, gibt dieses lösliche Säuregemisch ein Produkt (künstlichen Kork), das die Eigenschaften des Korkes täuschend besitzen soll. Phellonsäureanhydrid ist in Chloroform löslich, weshalb v. Schmidt diese Umwandlung des löslichen Säuregemisches in die unlösliche Form hauptsächlich der Polymerisation der flüssigen Suberinsäure zuschreibt. Er nimmt an, daß sich Suberin aus Glyzeriden (die im jungen Kork wahrscheinlich allein zugegen sein sollen) unter dem Einfluß von Luft, Licht und Enzymwirkung unter partieller Spaltung bildet und aus verseifbaren Anhydriden und Polymerisationsprodukten besteht.

Für die Erforschung der Bildungsweise natürlicher Bitumen interessiert daher das gegen Atmosphärrillen und Lösungsmittel so beständige Suberin, dessen Gehalt in einheimischen Holzgewächsen K. Pfeiffer und M. Steigert (Diplomarbeit der letzteren, Karlsruhe 1917) bestimmt haben. Es enthielten die untersuchten Proben von entgerbter Eichenrinde bis 6,5 Proz., Ulmenborke 4 Proz., Lindenrinde 16 Proz., Weidenrinde 6 Proz. und Tannenzapfen 3,3 Proz. suberinähnlicher Stoffe.

H. W. Klever hielt am 10. 5. 1921 in der Karlsruher Chemischen Gesellschaft einen Vortrag über die Rolle des Lignins bei der Bildung der Braun- und der Steinkohle, worauf hier nur hingewiesen sein soll.

C. Über das neuerbohrte Erdöl von Ubstadt in Baden.

Neuerdings hat C. Engler in einigen Abhandlungen über das Erdöl von Ubstadt in Baden, die hier fast wörtlich wiedergegeben sind, seine heutigen Anschauungen von den Beziehungen des Erdöls zu den bituminösen

Schiefern dargelegt (Ztschr. Petroleum, Berlin **17**, 1121, 1921). Veranlassung dazu gab ihm die Untersuchung des Erdöls, das in diesem Jahre bei Ubstadt, einer Station der Eisenbahnlinie Karlsruhe—Heidelberg, an der Lehne des Gebirgszuges des Schwarzwaldes bzw. des Odenwaldes, erbohrt wurde. In dieser Gegend finden sich weite Ablagerungen von Posidonomyenschiefern, welche als Rückstände des schwäbischen Meeres bedeutende Mengen von Bitumen enthalten. In der Nähe von Ubstadt wurde früher Ölschiefer durch Schwelung auf Mineralöl verarbeitet, doch konnte sich das Unternehmen nach dem Aufkommen der amerikanischen Petroleumgewinnung und dem Eindringen der amerikanischen Öle nicht mehr lebensfähig erhalten und ging ein. Jetzt hat Dr. Raky, der sich in Rumänien schon durch kühne und ergiebige Erbohrung von Petroleumquellen und Erschließung ganz neuer Gebiete betätigt und rühmlichst bekannt gemacht hat, auch bei Ubstadt eine Bohrung ausgeführt und ist in einer Tiefe von 230—250 m fündig geworden. Es ist zu hoffen, daß Herr Dr. Raky den Bohrer auch noch in weiterer Umgebung von Ubstadt einsetzt und das ganze Gebiet systematisch abbohrt, vielleicht auch noch an anderer Stelle des badischen Landes, an welcher schon Ölspeuren beim Graben von Brunnen aufgefunden wurden, Bohrungen ausführt. Das spezifische Gewicht des neuerbohrten Öles beträgt 0,876 (18°), das Ergebnis der Normaldestillation ist im Original wiedergegeben.

D. Betrachtungen zur Bildungsgeschichte des Erdöls.

Die folgende Abhandlung Engler's ist in der Zeitschrift Petroleum **17**, 1335, 1921 erschienen.

Für die Frage der Entstehung des Erdöls bietet dieser neueste Aufschluß bei Ubstadt ein hohes wissenschaftliches Interesse. Man vergleiche Englers Abhandlung über das Petroleum des Rheintales, Karlsruhe 1902 (auch in den Abh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe **15**, 89, 1902). Schon im Jahre 1901 hat C. Engler in Gemeinschaft mit Dr. Ernst Albrecht (Ztschr. f. angew. Chem. **1901**, Heft 37) über das Vorkommen von Petroleum einschlüssen und Versteinerungen im Liaskalk des unweit nördlich von Ubstadt lagernden Liaskalkes bei Roth-Malsch (Eisenbahnstation zwischen Bruchsal und Heidelberg) berichtet. In diesem an das große Posidonomyenschieferlager von Baden—Württemberg anstoßenden Gesteinslager des Lias α , das für eine in der Nähe liegende Kalksteinbrennerei durch Tagebau abgebaut wird, finden sich zahlreiche Versteinerungen von Ammoniten (*Am. Buchlandi spiralissimus* usw.) und Muscheln (*Gryphaea arcuata*, besonders auch *Rhynchonella*), deren Wohnkammern mit Erdöl angefüllt sind. Werden diese Petrefakten in der Mitte durchschlagen, so fließt das Öl aus und spritzt oft herum, kann aber auch bei vorsichtiger Manipulation mittelst kleiner Glaspipetten aufgesammelt werden. Nach der mit dem auf diese Weise gewonnenen Öl ausgeführten Analyse besteht es fast aus reinen Kohlenwasserstoffen der Methanreihe mit wenig Sauerstoff- und Schwefel-, auch ganz geringen Mengen Stickstoffverbindungen; auch enthält es geringe Mengen festes Paraffin, etwas Asphalt und Pech, also alle Bestandteile der rohen Erdöle.

Die anfänglich so verlockende Annahme, daß hier ein aus den Muscheltieren, welche einst in den Wohnkammern der Versteinerungen gelebt hatten, direkt gebildetes Erdöl vorliege und damit ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Annahme der Erdölbildung aus tierischen Resten gefunden sei, gab

Engler sofort wieder auf durch die Überlegung, daß aus der geringen Menge der Trockensubstanz der Muscheltiere, insbesondere dem nur minimalen Fettgehalt sich unmöglich eine die ganze Wohnkammer ausfüllende Menge Petroleum gebildet haben könne.

Engler und Albrecht kamen dann zu der Annahme, daß es auf irgend eine Weise in die Hohlräume der Petrefakten durch das poröse Gesteinsmaterial eingedrungen sein müsse, bzw. von dem Orte seiner Entstehung durch Gebirgsdruck gedrängt wurde, welche Annahme auch noch dadurch gestützt wird, daß sich das gleiche Erdöl auch in anderen kleineren Hohlräumen, die nach innen oft mit einer Kruste von Kalkspatkristallen überzogen sind, vorfindet. Die Herkunft dieser Ölfunde muß auf eine Einwanderung, Migration von Erdöl zurückgeführt werden, das sich aus dem Bitumen der südlich angrenzenden Ablagerung des großen Lagers der bitumenreichen Posidonomyenschiefer von Baden—Württemberg unter der Wirkung vieltausendjährigen mit Temperatursteigerung verbundenen Gebirgsdruckes gebildet hat und von da durch das poröse Gestein gewandert ist, um sich in Spalten und Klüften und anderen kleinen und größeren Hohlräumen anzusammeln. In diesem Zusammenhang erinnert Engler an die überaus beachtenswerten Ansichten Szajnocha's*), der auch das so bedeutende galizische Erdölvorkommen auf das Bitumen der dortigen gewaltigen Ablagerungen des Menilitschiefers zurückführt. Bei nur niedrigen Annahmen für Umfang und Bitumengehalt dieses Schiefers läßt sich aus dessen Bitumen unter der Annahme von nur 50 Proz. Ölausbeute nicht weniger als ein Quantum von 3 Milliarden Meterzentnern Erdöl ableiten, die daraus unter günstigen natürlichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes entstehen können, und erst zum Teil daraus entstanden und in den galizischen Ölgebieten abgelagert sind. Auch Szajnocha setzt für diesen Umwandlungsprozeß erhöhte Temperatur voraus, meint aber, gewiß mit Recht, daß diese bei dem schon Millionen von Jahren dauernden Vorgang teilweise durch die Zeit kompensiert wurden, so daß schon bei relativ wenig erhöhter Temperatur die Erdölbildung zwar langsam aber sicher vor sich gehen muß. Bekannt ist weiter, daß die Bildung auch des pennsylvanischen Erdöllagers auf die tiefer liegenden bituminösen Schiefer des Devon zurückgeführt wird, von wo aus das Erdöl durch poröses Gestein auf seine jetzige Lagerstätte gewandert ist, dabei auch eine partielle Raffination durch Zurückhaltung asphaltartiger und anderer hochmolekularer Reststoffe des Bitumens erfahren hat. Diesen Ausführungen Szajnocha's muß, wie Engler schreibt, beigepflichtet werden und er nimmt an, daß sich das Erdöl der Muscheln usw. von Roth-Malsch sowie auch das von Dr. Raky neuerdings erbohrte Erdöl aus dem Bitumen des angrenzenden Lagers der Posidonomyenschiefer gebildet hat und daß es sich auf seiner Wanderung in Hohlräumen, Rissen, Spalten und Senkungen angesammelt hat und noch ansammelt. Engler hält diesen Fall geradezu für ein Schulbeispiel zum Beweis der Bildung des Erdöls aus bituminösen Ablagerungen. Je nach Lage, Tiefe und geologischer Struktur dieser Senkungen wird man bei Bohrungen auf Ansammlungen von Erdöl stoßen, wobei aber nicht außer Acht gelassen werden darf, daß das Erdöl auch nach oben wandern und also aus tieferliegendem bituminösem Gestein kommen kann, wie solches ja schon aus allgemeinen geophysischen Gründen anzunehmen ist und ja auch, wie schon

*) Siehe bei Engler-Höfer „Das Erdöl“ Band II, S. 407.

oben bemerkt, für das pennsylvanische Erdöl angenommen wird. Ebenso muß hier an das weiter unten besprochene Vorkommen von Erdöl bei Niederreggenen erinnert werden.

Besonderes Interesse verdient der Hinweis Szajnocha's auf die Möglichkeit des Zusammenhanges des Auftretens von Eruptivgesteinen in nicht allzu großer Entfernung von den Stellen, an denen das Bitumen des Menilit-schiefers schon in Erdöl umgewandelt ist, so daß vielleicht auch die mit dem Auftreten der Eruptivgesteine entwickelte Hitze zu der Bildung des Erdöls beigetragen hat. Auch die mit dem Niedersinken der Sedimentschichten, sowie auch mit dem Auftreten von Verwerfungen, sowie mit Überschiebungen in Verbindung stehenden lokalen Steigerungen des Druckes und der Temperatur müssen zur Bildung des Erdöls beitragen, wenn sie auch mit außerordentlicher Langsamkeit vor sich gehen. Hier kompensieren eben auch die Jahrtausende die höheren Temperaturgrade! — Welche der geognostischen Energiequellen für die Bildung des Erdöls aus dem badisch-württembergischen Ölschieferlager heranzuziehen sind, mag der Geologie zur Ermittlung und Entscheidung überlassen werden.

E. Über den Gehalt des Posidonomyenschiefers an fertigem Benzin.

Im 7. Kapitel dieser Schrift ist ein kurzer Überblick über die in Karlsruhe an Ölschiefen ausgeführten Untersuchungen gegeben. Indem an dieser Stelle darauf verwiesen sei, folge hier der wesentliche Inhalt einer Abhandlung C. Engler's, über den Gehalt des Posidonomyenschiefers an fertigem Benzin, die in der Zeitschrift *Petroleum* **17**, 1336, 1921 erschienen ist und in engstem Zusammenhang mit den soeben besprochenen Arbeiten steht.

Gelegentlich einer von Engler in Gemeinschaft mit J. Tausz ausgeführten Prüfung der Posidonomyenschiefer des badisch-württembergischen Ölschieferlagers wurde neuerdings die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, daß der Bitumengehalt der Schiefer an einzelnen Stellen mit der Entfernung von dem Orte des Optimums des Bitumengehaltes namentlich auch in nördlicher Richtung, stetig abnimmt, ebenso auch, ganz wider Erwarten, in der Tiefe; daß sich aber in einer gewissen Entfernung nach Norden zu, also in der Richtung des mit ölhaltigen Versteinerungen durchsetzten Liaskalkes aus dem Ölschiefer durch Destillation im Vakuum bei bloßem Erwärmen auf dem Wasserbade, also ohne Steigerung der Temperatur bis zum Beginn des Schwelens, meßbare Mengen eines sehr leichten Benzins gewinnen lassen, die auch nur aus dem Bitumen des Ölschiefers entstanden sein können und an ihre jetzige Fundstätte gewandert sind, zum Teil wohl auch jetzt noch in der Wanderung begriffen sind. Dafür spricht auch die Wahrnehmung, daß solches fertige Benzin sich nur in bitumenarmen, also gewissermaßen schon ausgequetschten Ölschiefen findet. Auch die bitumenreichsten Ölschiefer geben bei Wasserbadwärme im Vakuum kein Benzin ab.

Wohl aber muß bemerkt werden, daß bei jedesmaligem Abschwelen aller Ölschiefer des genannten Gebietes als erste Produkte der trocknen Destillation kleine Mengen eines sehr leichtflüchtigen wasserhellen Benzins übergehen, die erst bei weiterem Erhitzen allmählich gelblich und dunkler gefärbt werden, bis später die ganz dunklen und schweren Öle folgen.

Ein weiteres sehr schönes Beispiel, das für die gleiche Bildungsweise des Erdöls spricht, bildet das Auftreten von Erdöl bei Niedereggenen im

badischen Oberlande (Süd-Baden). (Siehe bei Engler, Das Erdöl des Rheintals, Verh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe 1902, S. 13). Hier, zwischen Badenweiler und Schliengen, östlich der Bahnlinie Freiburg—Basel tritt Liaskalk α zutage, der in der Nähe des Dorfes Niedereggenen abgebaut wird, und der, ähnlich wie der Liaskalk bei Roth-Malsch mit versteinerten Muscheln durchsetzt ist, deren Wohnkammern oft mit Erdöl angefüllt sind. Dieses Öl tritt beim Abbau des Steinbruchs manchmal an frisch aufgesprengten Stellen in solchen Mengen zutage, daß es an der Steinwand absickert und in kleinen Mengen gesammelt werden kann. Es kann seiner relativ großen Menge wegen, ebenso wie das Muschel-Erdöl von Roth-Malsch, nicht aus der Lebesubstanz der Muscheltiere des Kalksteingebietes gebildet sein, wie das schon für das Erdöl des Liaskalkes bei Roth-Malsch ausgeführt ist, sondern muß anstehendem oder tiefer liegendem bituminösem Gestein entstammen, aus dessen Bitumen sich das Öl gebildet hat und eingewandert ist.

Dies ist in großen Zügen das Bild, das sich Engler von der Entstehung des Erdöls aus bituminösen Gesteinen macht. Die Bildung dieser letzteren selbst aus tierischen und pflanzlichen Stoffen ist eingehend in den Abhandlungen erörtert, die am Anfang dieses Kapitels Seite 30 angegeben sind. Für die Erforschung der Vorgänge, die beim Übergang von leichtlöslichen Fettstoffen über die unlöslichen Bitumina in leichtlösliche Erdöle stattfinden, ist die Kenntnis der Polymerisations- und Depolymerisationsreaktionen von großer Bedeutung. Deshalb ist im nächsten Kapitel auf die Ergebnisse verwiesen, die Dr. A. Kronstein früher im Chemischen Institut der Karlsruher Technischen Hochschule, dann im wissenschaftlichen Laboratorium der Elektralackwerke zu Karlsruhe in der Untersuchung dieser Vorgänge erzielte.

Für die Frage, welche Ausgangsstoffe bei der natürlichen Erdölbildung in Betracht kommen, ist die Ermittlung der Träger der optischen Aktivität der Erdöle entscheidend geworden. Engler hat daher schon seit langem diese verwickelten Verhältnisse bearbeitet, und die Ergebnisse seiner Studien im I. Bande des Engler-Höfer'schen Handbuches „Das Erdöl“ S. 175–219 in einem besonderen Kapitel umfassend niedergelegt. Inzwischen sind auch in dieser Frage beachtenswerte Fortschritte gemacht worden. Im vierten Kapitel dieser Schrift wird hierüber von Prof. Dr. W. Steinkopf berichtet.

3. Kapitel.

Über die Polymerisation tierischer und fossiler Stoffe.

Im letzten Jahrzehnt sind von A. Kronstein weitere Mitteilungen zur Kenntnis der Polymerisationsvorgänge veröffentlicht worden. Seine Arbeiten*) sind, soweit sie für die Aufklärung der chemischen Natur der Bitumen von Interesse sind, in Engler-Höfers Handbuch, Das Erdöl, Bd. I, Seite 28 u. f., gelegentlich der Besprechung der Chemie der Schmierölbildung ebenda S. 393,

*) A. Kronstein, Chem.-Ztg. **1901**, 859; Ber. d. D. Chem. Ges. **35**, 4150, 4153, 1902; Chem. Zentralbl. **1903**, I, 158, 159. Beachte auch die auf Anregung Kronsteins ausgeführten Dissertationen von Dr. Seeligmann, Karlsruhe 1906 (siehe hierüber auch Ber. d. D. Chem. Ges. **46**, 1055, 1913) und von † Dr. E. Stürmer, Karlsruhe 1913. A. Kronstein, Ber. **46**, 1812, 1913 (Chem. Zentralbl. **1913**, II, 259); Ber. **49**, 722, 1916 (Chem. Zentralbl. **1916**, I, 1045); Deutsche med. Wochenschr. **1910**, Nr. 50.

hinsichtlich der Erdölbildung ebenda Seite 420 u. f. besprochen. Erst neuerdings haben Engler und Tausz ihre Ansicht über die Bedeutung von Polymerisationsvorgängen bei der Entstehung der fossilen Organoide zum Ausdruck gebracht (Z. f. angew. Ch. **34**, 308, 1921), worüber Seite 30 schon berichtet wurde. Es gelingt nun immer häufiger, Vorgänge, die zu einer Erhöhung des spezifischen Gewichtes und der Viskosität führen, und die Löslichkeit der Substanzen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln vermindern, hinsichtlich ihres wahren chemischen Charakters zu erkennen, so daß es in einzelnen Fällen nicht mehr notwendig sein wird, sie unter dem Sammelnamen „Polymerisationsvorgänge“ zusammenzufassen. Man lese hierzu die Ausführungen Englers im I. Band des Hdb. Das Erdöl, Seite 393, wo bereits zwischen Polymerisation homogener monomolekularer Stoffe und Addition (Anlagerung) heterogener Glieder bei der Bildung der Schmieröle unterschieden wird. Dabei ist unter Kondensation eine glatte Aneinanderlagerung (Addition) von Molekülen gedacht. Leider wird in manchen Abhandlungen auch nicht genügend scharf zwischen polymeren Stoffen und Polymerisationsprodukten unterschieden. Benzol C_6H_6 ist ein Polymeres des Acetylen C_2H_2 ; Cyamelid ein Polymerisationsprodukt der Cyansäure. Nicht jede Verdickung von bituminösen Stoffen und Mineralölen ist also ein Polymerisationsvorgang. So hat z. B. H. W. Klever in einer Reihe von schönen Arbeiten, über die in einem späteren Kapitel gesprochen wird, gezeigt, daß die Verdickung von gewissen Steinkohlenteerölen hauptsächlich auf der Bildung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Basen beruht, die in kolloidaler Lösung bleiben. Auch W. Steinkopf und K. Pfeiffer haben gelegentlich der Verdickung von Mineralölen mit Hilfe von Stoffen wie wasserfreiem Aluminiumchlorid, Chlorwasserstoff u. a. die Ansicht gewonnen, daß die Polymerisation im strengen Sinne des Wortes dabei ebenfalls nur eine untergeordnete Rolle spielt. Wollte man gar mit Kronstein als charakteristisches Merkmal der Polymerisation die Bildung fester amorpher Endprodukte fordern, so dürfte man in der Chemie der Mineralöle, abgesehen von der Bildung der Hartorganoide, insbesondere des Hartbitumens wohl überhaupt nicht allzuoft von Polymerisation sprechen. Andererseits ist z. B. bei der Bildung des künstlichen, unlöslichen Suberins nach v. Schmidt noch die Mitwirkung von Polymerisationsvorgängen anzunehmen, weil die Abspaltung von Wasser aus Phellonsäure allein zu löslichen Produkten führt. Es sei hierüber auf die Arbeit K. Pfeiffers (S. 31) verwiesen. Jedenfalls scheint sich nunmehr das Dunkel zu lichten, das sich über all diesen Verdickungsvorgängen ausbreitete. Die Untersuchungen über Polymerisationsvorgänge aber verdienen nach wie vor die Beachtung der Erdölchemiker.

Die Studien Kronsteins, die bereits früher zu bedeutsamen Neuerungen*) in der einschlägigen Industrie geführt haben, ließen ihn neuerdings ein Verfahren**) zur Herstellung von Firnissen als Ersatz für Leinölfirnis für

*) A. Kronstein in Karlsruhe i. B., Verfahren, um beliebige Gegenstände gegen die Einwirkung hoher Hitzegrade und gegen chemische Agenzien widerstandsfähig zu machen, D. R. P. 170788 vom 4. 1. 1901 (Chem. Zentralbl. **1906**, II, 728; Chem.-Ztg. **1902**, 120); Verfahren zur Darstellung eines alkalibeständigen Linoleums, D. R. P. 204398 vom 28. 12. 1906 (Chem. Zentralbl. **1908**, II, 1900).

) A. Kronstein, in Karlsruhe i. B., D. R. P. 302544 vom 8. 2. 1916 (Chem. Zentralbl. **1919, IV, 919).

Kupfer-, Stein-, Zink- und Buchdruckfarben finden, das mit Recht die Aufmerksamkeit der Fachwelt auf sich lenkte. Er unterwirft Fischöle (Tran) der Vakuumdestillation und destilliert je nach dem Zweck der Verwendung zwischen 10 und 65 Proz. ab. Den leichten Kupferdruckfirnis erhält man z. B., wenn von Tran, beispielsweise Heringstran, durch Vakuumdestillation 10 Prozent entfernt werden; der Rückstand kann ohne weiteres in Mischung mit dem zähen Kupferdruckfirnis verwendet werden. Der zähe Kupferdruckfirnis wird dadurch hergestellt, daß man etwa 45 Proz. vom Tran abdestilliert. Durch eine Mischung von $\frac{1}{4}$ des zähen und $\frac{3}{4}$ des leichten Kupferdruckfirnisses läßt sich ein brauchbarer Firnis für Kupferdruck herstellen. Stein- und Zinkdruckfirnis entsteht, wenn man etwa 35—40 Proz. im Vakuum abdestilliert. Die nach dem neuen Verfahren hergestellten Druckfirnisse verhalten sich genau so wie die jetzt gebrauchten Leinölfirnisse. Die Drucke trocknen mit und ohne Sikkativ sehr schnell, ganz gleich, ob sie auf den gewöhnlich saugfähigen Papieren oder auf ganz gewöhnlichem Papier verwendet werden.

Nach der Patentschrift ist es bereits versucht worden, aus Tran Leinölfirnisersatzprodukte herzustellen. So ist in der Chem. Revue 1909, Seite 88 angegeben, daß man einen Leinölfirnisersatz aus tierischen Ölen erhalten kann, indem man indifferente Gase bei hoher Temperatur durch dieselben leitet. Ferner hat man versucht (vgl. Patente 272465, 273347, 276430, 282306, 281452), die Fettspaltung beim Tran so zu leiten, daß sämtliche Glyzeride der gesättigten Fettsäuren gespalten werden und die Glyzeride der ungesättigten Fettsäuren erhalten bleiben. Diese letzteren sollen die Eigenschaft haben, bei Luftzutritt zu gelatinieren und ein bedeutend höheres Trockenvermögen zu zeigen als Leinöl. Diese Versuche konnten aber nur einen Firnisersatz liefern, wie man ihn zur Herstellung von Lacken verwendet. Druckfirnis ist durchaus kein identisches Produkt mit Firnis für Lacke. Die Eigenschaft, die man vom Druckfirnis verlangt, ist vom Lackfirnis so verschieden, daß das eine Produkt das andere durchaus nicht ersetzen kann. Während Uviolöl, Leinöldicköl, mit überhitztem Dampf gekochtes Leinöl für Lackfirnis brauchbar sind, könnten diese Produkte den Leinöldruckfirnis nicht ersetzen (vgl. Farbenzeitung, 21. Jahrgang 1916, Seite 600). Holzöl, roh oder verdickt oder polymerisiert, hat hervorragende Eigenschaften zur Herstellung für Lackfirnis. Als Druckfirnis ist es jedoch durchaus unbrauchbar. Daraus ergibt sich, daß Druckfirnisersatz ein anderes Produkt darstellt als Lackfirnis. Es galt als unmöglich, Druckfirnis für Buchdruck, Steindruck und Kupferdruck aus tierischen Ölen, besonders Fischölen, herzustellen. Kronstein hat nun nicht, wie bei der Herstellung von Lackfirnis nach den angeführten bekannten Verfahren die gesamten nichttrocknenden Glyzeride verseift und die Spaltungsprodukte durch Wasserdampf mit oder ohne Vakuum entfernt, sondern er entfernt nur einen Teil der nichttrocknenden Ester. Man erhält so ein Produkt, das nicht wie das Produkt der Fettspaltung bei Luftzutritt gelatiniert und rascher als Leinöl trocknet, sondern ein Produkt mit allen den Eigenschaften und den Graden der Trockenfähigkeit, wie sie ein Druckfirnis besitzt. Dieses Verfahren bedient sich also weder der Verseifung mittels Wasserdampfs, noch durch Fermente, sondern einer einfachen Vakuumdestillation des Fischtranes. Es führt zu den verschiedenen Arten von Druckfirnissen, die bekanntlich für Buchdruckfarben andere Eigenschaften besitzen müssen als für Steindruckfarben, und für diese wieder andere als für Kupferdruckfarben. Wird die Vakuumdestillation unterbrochen, dann bildet der Rest den verlangten Druckfirnis.

Die Not der Zeit hat die wissenschaftliche Forschung vorübergehend fast völlig in den Dienst der Technik gestellt. Auch in dem hier erörterten Beispiel hat sie ihre Aufgabe glänzend gelöst. Studien über Polymerisationsvorgänge, die ursprünglich rein wissenschaftlichen Charakter trugen, führten zu ungeahnten praktischen Fortschritten. Mögen diese Erfolge ihrerseits wieder die Anregung für die weitere Erforschung der für die Entstehung der natürlichen Bitumina so wichtigen Polymerisationsreaktionen sein.

4. Kapitel.

Über die optische Aktivität der Erdöle.

Das Studium der optischen Aktivität der Bitumen, insbesondere des Erdöls, ist seiner Bedeutung für die Kenntnis der Genesis dieser Naturprodukte entsprechend weiter gefördert worden. Herr Professor Dr. W. Steinkopf (jetzt in Dresden) hat hierzu die beiden folgenden Berichte verfaßt, die sich an die Darlegungen in Engler-Höfers Handbuch Bd. I, Seite 175 u. f. anschließen, insbesondere an die dort noch berücksichtigten Publikationen von

C. Engler und J. Bobrzynski, Zur Frage der Entstehung des Erdöls, Chem. Ztg. **1912**, 837; Chem. Zentralbl. **1912**, II, 950 und

C. Engler und W. Steinkopf, Über die Anwesenheit von Cholesterin in Javaerdölen, Ztschr. Petrol. (Berlin) **7**, 205, 1911; Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **43**, 1820; Chem. Zentralbl. **1912**, I, 585.

A. Über die Prüfung der Erdöle auf optische Aktivität.

Der erste Bericht W. Steinkopf's betrifft zwei Mitteilungen von C. Engler und W. Steinkopf (Ber. d. D. Chem. Ges. **47**, 3358, 1914; Ztschr. Petr. (Berlin) **10**, 197, 1914; Chem. Zentralbl. 1915, I, 278; II, 105) und hat folgenden Wortlaut:

Da die Tatsache, daß in sämtlichen bisher untersuchten Erdölen optische Aktivität nachgewiesen werden konnte, einer der wichtigsten Beweise für ihre Entstehung aus organischen Resten bildet, ist die Frage, ob auch inaktive Öle vorkommen, von grundsätzlicher Bedeutung, da ein nur sporadisches Auftreten von Aktivität auch durch zufällige nachträgliche Aktivierung, vielleicht durch Extraktion optisch aktiver Stoffe tierischer oder pflanzlicher Herkunft (Hypothese von Chardin) erklärt werden könnte.

Bei dem geringen Drehungsvermögen vieler Erdöle, das zudem über eine große Zahl von Fraktionen verteilt ist, können bei nur oberflächlicher Beobachtung diese kleinen Mengen optisch aktiver Anteile leicht unbemerkt bleiben, zumal wenn rechts- und linksdrehende Anteile gleichzeitig vorhanden sind und sich in ihrer Wirkung zum großen Teil gegenseitig aufheben. So erklärt sich wohl die Tatsache, daß Öle, die von anderer Seite als inaktiv bezeichnet wurden, sich bei genauer Nachprüfung im Karlsruher Laboratorium stets als aktiv erwiesen haben.

In vielen Fällen ist bei der Prüfung auf optische Aktivität eine Zerlegung der Öle in möglichst viele Einzelfractionen, eventuell 30 oder mehr, nötig, ehe das Maximum der Aktivität erreicht wird. So zeigte z. B. die höchst-siedende Fraktion eines Erdöls aus Mendoza eine Aktivität von 13,89° (Kreis),

während schon nach einmaliger Rektifikation die Aktivität bis auf $16,66^{\circ}$ (Kreis) stieg.

Zersetzungen durch Überhitzungen müssen unbedingt vermieden werden, weil dadurch leicht Razemisierung oder Desaktivierung eintreten kann. Infolgedessen muß die Destillation hochsiedender Anteile im Vakuum, eventuell sogar im Hochvakuum der Quecksilberluftpumpe vorgenommen werden. Anwendung geeigneter Luftbäder, Verwendung nicht zu großer Kolben, eventuell Unterbrechung der Destillation und Umfüllen des Rückstandes in einen kleineren Kolben sind ebenfalls Mittel zur Vermeidung von Zersetzungen. Das schon erwähnte Mendozaöl ergab z. B. beim Destillieren aus einem Kolben mit hoch angesetztem Ansatz eine Fraktion vom Sdp. 230 bis 250° (11 mm) mit einer Drehung von $+4,72^{\circ}$ (Kreis); bei weiterem Destillieren aus einer Retorte wurde eine Fraktion vom Sdp. $190-233^{\circ}$ (11 mm) mit der wesentlich höheren Drehung von $+7,49^{\circ}$ (Kreis) erhalten.

Die linksdrehenden Fraktionen eines javanischen Erdöls von Roengkoet wurden beim Erhitzen auf $350-360^{\circ}$ zuerst rechtsdrehend und schon nach 4 Stunden völlig inaktiv, ein Beweis dafür, wie leicht sich die Aktivität der Öle beim Erhitzen ändert und schließlich ganz verschwindet.

Zuverlässige Ergebnisse sind also nur unter Beobachtung der hier angegebenen Vorsichtsmaßregeln zu erhalten. Selbst wenn trotzdem ein inaktives Öl gefunden werden würde, so würde das noch nicht beweisen, daß es ursprünglich auch inaktiv gewesen ist, da bei der Länge der der Natur zur Verfügung stehenden Zeit eine Razemisierung oder Desaktivierung sich auch schon bei tieferer Temperatur vollzogen haben könnte.

B. Über den Ursprung der optischen Aktivität der Erdöle.

Von W. Steinkopf.

Da nach dem heutigen Stande der Erdölforschung als Substrat der optischen Aktivität in der Hauptsache rechtsdrehende Cholesterinderivate in Betracht kommen, so erschien es nach Ansicht C. Englers nicht ausgeschlossen, daß in einer Reihe von Javaölen, die in den bei etwa $130-200^{\circ}$ ($13-15$ mm) siedenden Teilen schwache Linksdrehung zeigen, Öle vorlagen, in denen der Umwandlungs- bzw. Zersetzungsprozeß des ursprünglich vorhanden gewesenen Cholesterins noch nicht völlig beendet war, so daß unzersetztes Cholesterin oder doch dem Cholesterin noch recht nahe stehende, linksdrehende Umwandlungsprodukte desselben das merkwürdige optische Verhalten dieser Öle vielleicht bedingt haben konnten.

Für einige nur rechts drehende Erdölsorten war ja allerdings durch die Arbeiten von Molinari und Fenaroli (Ber. d. D. Chem. Ges. **41**, 3704, 1908) die Anwesenheit unveränderten Cholesterins ausgeschlossen; für linksdrehende Javaöle lagen aber solche Untersuchungen noch nicht vor. Ich habe diese Frage gemeinsam mit A. K. Koss und S. Liebmann (Chem.-Ztg. **1912**, 653) und H. Winternitz (Chem.-Ztg. **1914**, 613) dadurch zu lösen versucht, daß ich den zuerst von Windaus angegebenen überaus scharfen Nachweis von Cholesterin mit Hilfe von Digitonin auf die Javaöle angewandt habe. Die von Molinari und Fenaroli benutzte optische Methode ist nämlich nicht geeignet, sehr geringe Mengen Cholesterins sicher erkennen zu lassen, da die dabei auftretenden Drehungswerte so klein sind, daß sie besonders bei hochsiedenden, stets mehr oder weniger dunkel gefärbten Ölen

schon ganz innerhalb der Versuchsfehler liegen. Dagegen konnte ich zeigen, daß man sowohl in tiefer- wie in hochsiedenden Erdölfractionen mit Hilfe von Digitonin noch aus einer 1,33prozentigen Cholesterin-Erdöllösung mit einer Drehung von $-0,8^{\circ}$ das Cholesterin in Mengen von etwa 90 Proz. als Digitonin-Cholesterid ausfällen und sicher charakterisieren kann. Mit Hilfe dieser Arbeitsmethode konnte ich zeigen, daß Javaöle wie Ledok, Gogor und Wonotjolo Nr. 21, Diepte 407F in ihren linksdrehenden Fractionen Cholesterin nicht oder doch nicht in solchen Mengen enthalten, daß sie mit der äußerst scharfen Digitoninmethode nachweisbar sind.

Es ergab sich weiter, daß Cholesterin mit Erdöldämpfen der in Betracht kommenden Siedegrenzen ($130-200^{\circ}$, 13–14 mm) gar nicht flüchtig ist, so daß es schon aus diesem Grunde in den untersuchten linksdrehenden Teilen gar nicht enthalten sein kann. Aber auch als die hochsiedenden Teile einer Reihe von Ölen (Koeti 33, Berbek 8II, Mendoza) in gleicher Weise geprüft wurden, konnte kein Cholesterin aufgefunden werden.

Man darf aus diesen Untersuchungen wohl den Schluß ziehen, daß Erdöle im allgemeinen kein freies Cholesterin enthalten, wenn auch die Möglichkeit seines Vorkommens unter besonderen Bedingungen nicht völlig ausgeschlossen werden soll. Da aber dieser Befund nicht gegen die Annahme spricht, daß Zersetzungs- oder Umsetzungsprodukte des Cholesterins die optische Aktivität der Erdöle bedingen, habe ich in Gemeinschaft mit H. Winternitz, W. Röderer und A. Wolynski (Journ. f. prakt. Chem. (2) **100**, 65, 1920) versucht, hochsiedende, stärkstaktive Erdölfractionen mit Zersetzungsprodukten des Cholesterins zu identifizieren und auf diese Weise den Beweis für die Richtigkeit jener Annahme zu erbringen.

Daß Cholesterin beim Erhitzen schon wenig über seinen Schmelzpunkt ($150-200^{\circ}$), insbesondere in Gegenwart von Kontaksubstanzen wie Kieselgur, neben rechtsdrehenden auch stark linksdrehende Zersetzungsprodukte bilden kann, ließ sich durch Verfolgung der Änderung der optischen Aktivität leicht nachweisen, da hierbei das an und für sich linksdrehende Cholesterin nach anfänglichem Sinken der Linksdrehung Drehungswerte nach links zeigt, die über den Anfangswert hinausgehen. Das erlaubt den Schluß, daß die Linksdrehung mancher Erdöle in der Tat durch Cholesterinzersetzungsprodukte hervorgerufen sein kann.

Durch Erhitzen von Cholesterin mit Kieselgur auf $280-300^{\circ}$ konnte je nach den Versuchsbedingungen das schon bekannte, feste, linksdrehende Cholesterylen vom Schmp. 79° oder ein bei $257-267^{\circ}$ (12 mm) siedendes, hochviskoses, stark rechts drehendes Öl erhalten werden, das die gleiche Zusammensetzung wie Cholesterylen, $C_{27}H_{44}$, aufwies und wie dieses ungesättigt war. Dieses sogenannte flüssige Cholesterylen, in dem vielleicht ein Gemisch verschiedener Isomerer vorlag, war äußerlich der höchstaktiven, in fast denselben Siedegrenzen siedenden Fraktion eines Erdöls aus Mendoza, des am weitaus stärksten drehenden aller bisher untersuchten Öle, auffallend ähnlich. Daß in ihm der hauptsächliche Träger der optischen Aktivität der Erdöle vorliegt, ist aber wegen seines ungesättigten Charakters ausgeschlossen, da nach den Untersuchungen von Molinari und Fenaroli (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 3704, 1908) sowie von Engler und Bobrzynski (Disser-tation des letzteren, Lemberg 1910) und von Markusson (Chem.-Ztg. **1913**, 550) der Träger der optischen Aktivität im Erdöl ein gesättigter Körper sein muß. Wohl aber erscheint es nicht ausgeschlossen, daß bei der Erdöl-

bildung infolge der dabei eingetretenen Wasserstoffverschiebungen, wie sie z. B. auch bei der katalytischen Zersetzung von Terpentinöl mit Hilfe von Aluminiumchlorid von mir gemeinsam mit M. Freund (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 411, 1914) beobachtet worden sind, eine Reduktion des flüssigen Cholesterylens zu einem ebenfalls rechtsdrehenden Cholestan eingetreten ist, dessen Siedepunkt aus Analogiegründen von dem des flüssigen Cholesterylens kaum wesentlich verschieden sein dürfte, und daß dieses in der Hauptsache der Träger der optischen Aktivität der Erdöle ist.

Den Nachweis der Richtigkeit dieser Annahme konnten wir aus äußeren Gründen bisher nicht führen. Orientierende Versuche haben aber ergeben, daß bei der übrigens recht schwer durchzuführenden katalytischen Reduktion des flüssigen Cholesterylens ein gesättigter, rechtsdrehender, fluoreszenzfreier, hochviskoser Körper entsteht, der der höchstaktiven Mendozaölfraction äußerst ähnlich ist. Wenn es gelingt, die Identität dieses Cholestans mit den höchstaktiven Teilen der Erdöle vielleicht durch kristallisierende Derivate zu beweisen, so ist das Vorhandensein von Cholesterinabkömmlingen im Erdöl sichergestellt und damit die Engler-Höfersche Theorie der Erdölbildung zur Tatsache geworden.

Da Cholesterin, wie gezeigt worden ist, beim Erhitzen mit Kieselgur unter Umständen in das bei 79° schmelzende, linksdrehende Cholesterylen übergeht, dies aber mit Petroleumdämpfen von etwa der Temperatur der Siedepunkte der linksdrehenden Fraktionen verschiedener Javaöle flüchtig ist, so erschien es nicht ausgeschlossen, daß dieses Cholesterylen als primäres Zersetzungsprodukt des Cholesterins ganz oder zum Teil in diesen geologisch relativ jungen Ölen die Linksdrehung hervorruft. Dann mußten aber diese Fraktionen bei der katalytischen Absättigung mit Wasserstoff entweder rechtsdrehend werden oder doch ihre Linksdrehung sehr stark vermindern, da ja, wie bekannt, das linksdrehende Cholesterylen bei der Reduktion rechtsdrehendes Cholestan vom Schmp. 71° liefert. Ich habe daher in Gemeinschaft mit F. Beiersdorf (Journ. f. prakt. Chem. 2, **101**, 75, 1920) linksdrehende Fraktionen der Öle Wonotjolo Nr. 21, Diepte 407 F, Berbek 8 und Koeti 33 nach Willstätter hydriert. Dabei trat zwar stets völlige oder doch fast völlige Reduktion ein, indessen fand dabei weder eine Drehungsumkehr nach rechts noch eine Abnahme der Werte der Linksdrehung statt. Das zeigt, daß die Linksdrehung nicht von Cholesterylen herrühren kann, ergibt aber ferner, daß höchstwahrscheinlich auch in den linksdrehenden Fraktionen der Träger der optischen Aktivität ein gesättigter Körper ist, wie es ja für die rechtsdrehenden Anteile schon früher bewiesen worden ist.

C. Über die Anreicherung der optisch-aktiven Bestandteile des Bitumens mittels Ozon.

J. Tausz hat in der Chem.-Ztg. **1919**, 225 über die Anreicherung der optisch-aktiven Bestandteile des Bitumens mittels Ozons berichtet. Werden die bei der Ozonbehandlung von Roherdöl zurückbleibenden, unangegriffenen Öle weiter mit Ozon behandelt, so entstehen bei längerer Dauer der Einwirkung schwer trennbare, neue Produkte, die in Petroläther teilweise löslich sind und durch Natronlauge oder Zinntetrachlorid ausgefällt werden. Wurden die in Petroläther löslichen Bestandteile eines Asphaltsteines, die optische

Aktivität nur spurenweise erkennen ließen, mit Ozon behandelt, so wurde ein Öl mit deutlicher Aktivität gewonnen. Die optisch-aktiven Bestandteile gehören demnach auch bei diesen Substanzen zu den minder reaktionsfähigen, gesättigten Bestandteilen (Chem.-Zentralbl. **1919**, IV, 124).

5. Kapitel.

Beiträge zur Kenntnis der Einzelbestandteile der natürlichen Bitumina. Neue Analysenmethoden.

Das Studium der Mineralöle führte zu einer Reihe von neuen und zur Verbesserung altbekannter analytischer Methoden, die teils in den seither schon besprochenen Arbeiten, teils in besonderen Abhandlungen beschrieben sind. Allen voran müssen hier die Arbeiten von J. Tausz, insbesondere diejenigen über Kohlenwasserstoffanalyse mit Hilfe von Bakterien genannt werden, die als großen Fortschritt unserer Kenntnis, neben anderen schönen Ergebnissen die quantitative Trennung der Methanhomologen (Paraffine) von den Naphtenen brachten*). Auch die Arbeiten W. Steinkopfs über das Thiophen und seine Derivate lenken die Aufmerksamkeit der Mineralölforschung auf sich. Vielleicht ist die Zeit nahe, wo sich das Dunkel lichtet, das jetzt noch die Schwefelverbindungen der natürlichen Bitumina umgibt.

Wir wollen nun die zahlreichen hierher gehörigen Abhandlungen sachlich geordnet besprechen. Die älteren Ergebnisse der Tauszschen Arbeiten konnten seinerzeit noch in den I. Bd. des Engler-Höferschen Handbuchs „Das Erdöl“ Seite 269, 339, 500, 503, 504, 561, 798, 801 und 809, sowie Band IV, Seite 207 aufgenommen werden. Dies gilt insbesondere von seiner Doktorarbeit: Beiträge zur Identifizierung und Kenntnis der Kohlenwasserstoffe des Erdöls, Karlsruhe 1911. Seitdem wurden die Versuchsergebnisse gewöhnlich in den Diplom- und Doktorarbeiten seiner zahlreichen Mitarbeiter niedergelegt**).

*) Über das Ergebnis seiner Arbeiten hat J. Tausz gelegentlich in den Sitzungen der Karlsruher Chemischen Gesellschaft vorgetragen. Diese Vorträge, die mit Rücksicht auf Prioritätsfragen hier aufgeführt seien, betrafen: J. Tausz und †N. v. Putnok, Dehydrierung von Hexamethylen neben Hexan (Vortrag am 7. 3. 1913; Referat: Chem.-Ztg. **1913**, 334). — J. Tausz, Quecksilberverbindungen ungesättigter organischer Stoffe (Vortrag am 21. 7. 1913; Ref.: Chem.-Ztg. **1913**, 1023). — Bestimmung ungesättigter Kohlenwasserstoffe neben gesättigten (Vortrag am 16. 1. 1914; Ref.: Chem.-Ztg. **1914**, S. 604). — Neue Trennungsmethoden von Kohlenwasserstoffen (Vortrag am 22. 11. 1917; ausführl. Ref.: Chem.-Ztg. **1919**, S. 252). — Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen (Vortrag am 21. 6. 1918; Ref.: Chem.-Ztg. **1919**, S. 252). — Auffindung von o-Xylol und Äthylbenzol in Erdölen. Ferner: Zur Kenntnis des Oktanaphthens im Erdöl (Vortrag am 6. 6. 1919). — J. Tausz und M. Peter, Die Bodenbakterien und ihre Verwendung zur Analyse der Kohlenwasserstoffe (Vortrag am 20. 6. 1919). — J. Tausz, Neue Ansichten über die Bildung von Asphaltlagerstätten und bituminösen Schiefern (Vortrag am 18. 7. 1919). — Über bituminöse Gesteine (Vortrag am 14. 1. 1921).

**) Es waren dies: v. Dziechcinski, Diplomarbeit Karlsruhe 1912, über die Bestimmung gasförmiger Olefine. Engler-Höfers Hdb. I, 809. — †W. Peter, Diplomarbeit Karlsruhe 1913, über die Trennung von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen mittels Quecksilberacetat. Engler-Höfers Hdb. I, 798. — †N. v. Putnok, Diplomarbeit Karlsruhe 1913, über Dehydrogenisation von einigen Hexahydrobenzolen,

Wir beginnen mit den Arbeiten, die sich vorwiegend auf Roherdöle beziehen, um später die verschiedenen Gruppen von Einzelbestandteilen zu besprechen. Da sich eine vollständig straffe Durchführung der Disposition aber nicht durchführen läßt ohne Wiederholungen, besonders der Zitate, werden alle Arbeiten nur einmal an einer zweckmäßig befundenen Stelle gebracht.

1. Zur Kenntnis der Roherdöle, insbesondere über die Einwirkung von Mikroorganismen auf Roherdöle.

Über die Bildungsgeschichte des Erdöls siehe Seite 29; über die Untersuchung der Pechelbronner Erdölgase siehe Seite 47; über das Erdöl von Ubstadt in Baden siehe S. 31; über die optische Aktivität der Erdöle siehe Seite 38; über das Edeleanu-Verfahren siehe Seite 48; über den Merkurierungsgrad von Rohölen Seite 51.

Wir beginnen unsere Referate mit der schönen Arbeit von J. Tausz, Über die Einwirkung von Mikroorganismen auf Roherdöle. (Ztschr. Petroleum (Berlin) **14**, 553, 1918/19; Chem. Zentralbl. **1919**, II, 697). Tausz beschreibt das Verhalten einiger Roherdöle gegenüber Mikroben, die zweifellos auch im Bituminisierungsprozeß eine Rolle gespielt haben. Als anorganische Nährlösung wurde eine Lösung von 0,1 Proz. Magnesiumammoniumphosphat, 0,08 Proz. Dikaliumphosphat, 0,01 Proz. Calciumsulfat; Natriumchlorid, Kaliumjodid und Eisenchlorid in Spuren benutzt. Diese Lösung wurde mit etwas Grabenschlamm versetzt und mit Rohöl in 1—2 mm dicker Schicht übergossen. Nach einigen Wochen ist das Öl zersetzt, die Flüssigkeit trübe geworden; augenscheinlich tritt ein Asphaltierungsprozeß ein. Bei stärkerer Ölschicht wird der Prozeß unterbrochen. Auch Paraffin in dünnen Lamellen in die anorganische Nährflüssigkeit gegeben, wurde nach Zusatz der Bakterienkultur zerfressen, während die Flüssigkeit sich trübte. Untersucht wurden in gleicher Weise russische und amerikanische raffinierte und nicht raffinierte Schmieröle und Zylinderöle, wobei mit Hilfe von Reinkulturen eine Trennung der Paraffin- und Naphtenkohlenwasserstoffe durchgeführt werden

Paraffinen und deren Gemischen. — J. Rognaa, Diplomarbeit Karlsruhe 1913, Beiträge zur Bestimmung der gasförmigen Olefine. — J. v. Wyganowsky, Diplomarbeit Karlsruhe 1913, über neue acidimetrische und gravimetrische Methoden zur Bestimmung ungesättigter Kohlenwasserstoffe. — K. Jochum, Diplomarbeit Karlsruhe 1914, über Eigenschaften und Bestimmung der gasförmigen Olefine. — A. Grieg, Diplomarbeit Karlsruhe 1916, über Nachweis von Naphtenen in den Zersetzungsprodukten von Paraffin. — H. Katz, Diplomarbeit Karlsruhe 1917, über die Braunschweiger Posidonienschiefer. — H. Katz, Doktorarbeit Karlsruhe 1919 (teilweise unter Leitung von J. Tausz), über den Braunschweiger Posidonienschiefer und seine Produkte. — A. Lüttgen, Diplomarbeit Karlsruhe 1918, Beiträge zur Kenntnis des Bitumens des Braunschweiger Posidonienschiefers. — M. Peter, Diplomarbeit Karlsruhe 1918, über eine neue Methode der Kohlenwasserstoffanalyse mit Hilfe von Mikroorganismen. — M. Peter, Doktorarbeit Karlsruhe 1919, über eine neue Methode der Kohlenwasserstoffanalyse mit Hilfe von Bakterien. — E. Schnabel, Diplomarbeit Karlsruhe 1918, Beiträge zur Kenntnis der Kohlenwasserstoffe. — H. Wolf, Diplomarbeit Karlsruhe 1918, über das Vorkommen von Olefinen und Terpenkohlenwasserstoffen in Erdölen und Erdöldestillaten. — H. Wolf, Doktorarbeit Karlsruhe 1919, Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Bestandteile von Roherdölen, Erdöldestillaten und Mineralölprodukten des Handels. — A. Stüber, Diplomarbeit Karlsruhe 1920, Beiträge zur Kenntnis aromatischer Kohlenwasserstoffe des Erdöls. — D. Landgren, Diplomarbeit Karlsruhe 1921, Beitrag zur Genesis des Erdöls; Untersuchung von badischen und schwedischen Sapropelgesteinen. — K. Neubronner, Doktorarbeit Stuttgart 1921.

konnte. Isoliert wurden gelegentlich dieser Untersuchung drei neue Bakterien. Darüber geben die folgenden Untersuchungen weiteren Aufschluß.

2. Über die Analyse von Kohlenwasserstoffmischungen mit Hilfe von Bakterien.

Im Anschluß an das voranstehende Referat wenden wir uns der ausführlichen Mitteilung von J. Tausz und Marta Peter, Neue Methode der Kohlenwasserstoffanalyse mit Hilfe von Bakterien, zu. (Zentralbl. f. Bakter. und Parasitenk. II. Abt. **49**, 497, 1919; Marta Peter, Dissertation Karlsruhe 1919; Chem. Zentralbl. **1920**, II, 264.) Die auf chemischem Wege bisher nicht mögliche Isolierung von Naphtenen aus ihren Gemischen mit Paraffinen gelang mit Hilfe gewisser Bakterien, die nur diese mehr oder weniger vollständig, jene aber gar nicht angreifen. Aus Gartenerde wurden mittels Nährböden, die neben lediglich anorganischer, von organischer Substanz entweder n-Hexan oder Cyclohexan oder Paraffinöl enthielten, drei im Original eingehend beschriebene Bakterienarten isoliert, *Bact. aliphaticum*, *Bact. aliphaticum liquefaciens* und das Paraffinbakterium. Das letztere greift Naphtene und Benzolkohlenwasserstoffe nicht an, aber auch nicht alle Paraffine, z. B. n-Hexan und n-Oktan nicht, wohl aber höhere Glieder, wie Hexadecan, Triakontan und Tetratriakontan; dagegen greifen die beiden ersten bei gleicher Unwirksamkeit gegenüber ringförmigen Kohlenwasserstoffen sämtliche untersuchten Paraffine an, von Olefinen Hexylen nicht, wohl aber Caprylen und Hexadecylen. Die angreifbaren Kohlenwasserstoffe werden, selbst bei Gegenwart unangreifbarer, restlos zerstört. Die Trübung in anorganischen Nährlösungen, denen einige Tropfen Kohlenwasserstoff zugesetzt sind, durch Entwicklung dieser Bakterien zeigt noch sehr kleine Beimengungen aliphatischer Kohlenwasserstoffe zu Naphtenen an, so auch die Verunreinigungen, die künstlich hergestellten Naphtenen noch anhaften. Diese zeigen nach solcher Behandlung höhere Konstanten als vorher. Das Verfahren läßt sich praktisch zum Nachweis von Paraffinen in Rohölen und deren Produkten, sowie zur Isolierung reiner Naphtene verwenden.

Die genannten Bakterienarten wurden auch auf Gegenwart von Enzymen geprüft. Urease wurde in keinem Fall nachgewiesen. Diffundierende Lipase und proteolytische Enzyme bei *Bact. aliphaticum liquefaciens* und Paraffinbakterium, Diastase bei diesem und *Bact. aliphaticum*, Katalase bei beiden *Aliphaticum*-arten.

An neuen Konstanten für nach diesem Verfahren gereinigte Kohlenwasserstoffe wurden gefunden:

1, 3-Dimethylcyclohexan: Kp. 118–120°; $D_4^{20} = 0,771$, $n_D^{20} = 1,4258$;

1, 3, 4-Trimethylcyclohexan, Kp. 139–140°; $D_4^{20} = 0,789$, $n_D^{20} = 1,4330$.

Seither hatte man nur ein Verfahren, um bei Mischungen aus Paraffinen und Naphtenen das gegenwärtige Mengenverhältnis festzustellen, da die fraktionierte Destillation bei dem geringen Unterschied der Siedepunkte nicht in Betracht kommt. Engler und Schneider berechneten die Prozentgehalte der einzelnen Bestandteile solcher Mischungen aus der Elementarzusammensetzung, dem spezifischen Gewicht und dem Brechungsexponent, wobei natürlich eine tatsächliche Scheidung nicht möglich war. Durch das neue Verfahren von Tausz und M. Peter konnte diese frühere Methode kontrolliert und bestätigt werden.

Diese vortreffliche Arbeit hat bereits zum folgenden Abschnitt übergeleitet, in welchem die Abtrennung und der Nachweis einzelner Kohlenwasserstoffe behandelt werden soll.

3. Über Paraffin- und Naphtenkohlenwasserstoffe.

Wegen des Nachweises von Paraffinen in Rohölen und deren Produkten, der Isolierung reiner Naphtene, der Bestimmung des Gehaltes von Kohlenwasserstoffmischungen an diesen Bestandteilen sei, um Wiederholungen zu vermeiden auf die vorhergehenden Referate verwiesen. Auch die folgende Veröffentlichung von J. Tausz und †N. v. Putnoky*), Über die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen mittels Palladiumschwarzes (Chem.-Ztg. **1913**, 334; Ber. d. D. Chem. Ges. **52**, 1575, 1919), hat sehr bemerkenswerte Ergebnisse gezeitigt. Bei der Nachprüfung der Resultate der Versuche Zelinskys (Ber. D. Chem. Ges. **44**, 3121, 1911; Chem. Zentralbl. **1911**, II, 1794) über die Dehydrierung von Hexamethylenen, Pentamethylenen und Hexan mit Palladiumschwarz als Katalysator wurden Abweichungen gefunden, die ihren Grund in der geringen Aktivität des von Zelinsky hergestellten Katalysators hatten. Bei der Herstellung eines geeigneten Katalysators muß ein Überschuß von Ameisensäure, die als Reduktionsmittel für Palladiumhydroxyd dient, vermieden werden, da das sich bildende Palladiumschwarz auch katalytischen Einfluß auf die Ameisensäure hat, der in dem Zerfall dieser Säure in Wasserstoff und Kohlendioxyd besteht. Dadurch wird die Aktivität des Katalysators stark geschwächt und die Ausbeute der Dehydrierungsprodukte zu klein. In der Arbeit wird eine Methode zur Darstellung eines sehr wirksamen Palladiumschwarzes angegeben. Die Verfasser führen in einer besonders konstruierten Apparatur (Abbildung im Original), Dehydrierungsversuche mit gesättigten Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffgemischen durch. Im Widerspruch mit den Versuchen Zelinskys wurde eine wenn auch geringe Wasserstoffabspaltung bei Pentamethylenen und Methanhomologen beobachtet. Diese Abspaltung von Wasserstoff bei den letzteren ist nicht quantitativ, die Wirksamkeit des Katalysators klingt rasch ab, und nach der fünften Erneuerung desselben hört die Wasserstoffentwicklung praktisch ganz auf. Es tritt dann ein Gleichgewichtszustand zwischen den gesättigten und den daraus entstandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen ein. Mit Ansteigen der angewandten Kohlenwasserstoffmenge sinkt relativ das Volumen des durch dieselbe Katalysatormenge abgespaltenen Wasserstoffs. Hexamethylen und alkylsubstituierte Cyclohexane werden quantitativ in Benzole verwandelt. Da die Menge des aus den aliphatisch gesättigten Kohlenwasserstoffen sich entwickelnden Wasserstoffs zu der aus den zyklisch gesättigten entstehenden verhältnismäßig klein ist, so läßt sich aus der entwickelten Wasserstoffmenge der Prozentsatz eines zu dehydrierenden Gemisches an zyklisch-gesättigten Kohlenwasserstoffen bis zu gewissen Grenzen quantitativ ermitteln. Mit Hilfe des von den Verfassern bereiteten Palladiumschwarzes konnten in Kohlenwasserstoffgemischen noch 0,50 Proz. zyklischer Kohlenwasserstoffe quantitativ bestimmt werden.

Ein aus amerikanischem Erdöl durch sorgfältige Fraktionierung gewonnenes

*) Unser junger Kollege, Nikolaus von Putnoky, ist in seiner Heimat im Oktober 1918 in Budapest an den Folgen einer Erkrankung gestorben, die er sich als Artillerie-Oberleutnant im Felde zugezogen hatte.

n-Hexan zeigte bei seiner Dehydrierung Unterschiede gegen das synthetische und es wurde damit zum ersten Male die Tatsache bewiesen, daß das aus amerikanischem Erdöl gewonnene n-Hexan Hexahydrobenzol enthält. (Chem. Zentralbl. **1919**, III, 1047.)

4. Über die Olefine.

Die Arbeiten, die unter dieser Überschrift besprochen werden, schließen fast alle an die Doktorarbeit von J. Tausz (Karlsruhe 1911) an, deren Ergebnisse im I. Bd. des Engler-Höferschen Handbuches bereits zu finden sind. Man vergleiche auch das Referat in der Chem.-Ztg. **1919**, 252 über den Vortrag in der Karlsruher Chemischen Gesellschaft am 22. 11. 1917.

Nach Tausz werden die unter 100° siedenden Olefine leicht nachgewiesen, indem man eine Probe der zu untersuchenden Substanz im Reagenzrohr mit konzentrierter wäßriger Quecksilberacetatlösung schüttelt und kocht. Beim Abkühlen scheidet sich Merkuroacetat aus. Dieselbe Reaktion dient auch zur quantitativen Bestimmung in einem besonderen Apparat. Dabei wird die Hauptmenge der Olefine mit Quecksilberacetatlösung ausgeschüttelt und durch Destillation mit Salzsäure regeneriert, während nur der Rest der Olefine durch Kochen mit derselben Acetatlösung zerstört wird. Die über 100° siedenden Kohlenwasserstoffe werden nach Verfahren getrennt, über die Herr Tausz demnächst berichten wird.

Die wenigen bis jetzt untersuchten Cykloolefine verhalten sich Merkurisalzen gegenüber ebenfalls wie Olefine. Tetrahydrobenzol und Tetrahydrotoluol bilden mit dem Acetat Verbindungen, aus denen sie durch Salzsäure wieder ausgeschieden werden. Dadurch ist ihre Trennung von den Benzolen und ihr exakter Nachweis neben denselben möglich. Weitere Einzelheiten siehe Engler-Höfer I, 339, 798, 801 und J. Tausz, Dissertation Karlsruhe 1911.

J. Tausz und H. Wolf geben eine volumetrische Bestimmung der olefinischen Bestandteile von Benzin und Leuchtölen des Handels an. (Ztschr. f. angew. Chem. **32**, 317, 1919; Chem. Zentralbl. **1919**, IV, 1125.)

Die Methode beruht darauf, daß die Erdölprodukte mit heißer Quecksilberacetatlösung unter Zugabe von 15 ccm Alkohol am Rückflußkühler erwärmt werden, die nicht in Reaktion getretenen Anteile mit Wasserdampf abdestilliert und gemessen werden; die Kohlenwasserstoffe müssen mit verdünnter Natronlauge von Essigsäure und mit Natriumbisulfitlösung von Aldehyden und Ketonen befreit werden. Die mit Quecksilberacetat in Reaktion getretenen Kohlenwasserstoffe werden durch konzentrierte Salzsäure regeneriert und ebenfalls mit Wasserdampf überdestilliert. Auf diese Weise wurde eine Anzahl von Erdölerzeugnissen analysiert. Im allgemeinen bilden die hauptsächlich aus Olefinen bestehenden ungesättigten Bestandteile nur einen geringen Teil der Benzine und Leuchtöle.

Eine vollständige qualitative Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen, die unterhalb 100° siedend, läßt sich nach dem von Tausz angegebenen Gang wie folgt durchführen. Die Olefine und ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffe werden mit Quecksilberacetatlösung vollständig abgeschieden und nach ihrer Regeneration mit der Nastjukoffschen Formolitreaktion getrennt und identifiziert. Die aromatischen Körper werden darauf im Rest als Formolit erkannt und durch wiederholte Anwendung der Formolitreaktion entfernt. Die Cyklohexane werden im Rest nach Sabatier

dehydriert und danach als Formolit nachgewiesen. Nach jeder Operation werden die physikalischen Konstanten wie bei der Engler-Schneiderschen Methode (s. S. 44) ermittelt.

Über die Bestimmung der gasförmigen Olefine haben Tausz und v. Dziechcinski berichtet. Wäßrige Merkuriacetatlösung, welche vorher mit Benzol geschüttelt wird, absorbiert aus einem Gemisch von Methan, Äthylen und Benzoldampf nur das Äthylen und zwar quantitativ. Bei einem Gehalt des Gasgemisches von unter 5 Proz. Äthylen wird nicht die Volumverminderung nach der Absorption, sondern die aus dem Quecksilberacetat in einer Buntbürette mit Salzsäure regenerierte Menge Äthylen gemessen. Bei gleichmäßiger Arbeitsweise und bestimmten Konzentrationen wurden stets etwa 84 Proz. des angewandten Äthylens zurückerhalten. Die außerordentlich große Empfindlichkeit der Methode zeigt folgendes Beispiel: Ein künstliches Gemisch (68 Liter) von Methan mit 0,013 Proz. Äthylen gab $7,62 \text{ cm}^3 = 0,011 \text{ Proz.}$ Äthylen.

Die Empfindlichkeit des Olefinnachweises mittels Quecksilberacetat in Verbindung mit der Phosphorreaktion zum Sauerstoffnachweis fand E. Czako (Dissertation Karlsruhe 1913) gelegentlich wiederholter Prüfungen, bei Anwendung von 1 Liter Gasprobe zu 0,017 Proz., bei Anwendung von 10 Litern Gas zu 0,0012 Proz. (vgl. Engler-Höfer's Hdb. IV, 205).

In einer Abhandlung, Beiträge zur Chemie der Kohlenwasserstoffe, deren experimenteller Teil von E. Schnabel und K. Jochum mitbearbeitet wurde, teilt J. Tausz mit, daß er im Pechelbronner Erdölgas das Vorkommen von etwa 0,005 Proz. Äthylen nachweisen konnte. Die von Quecksilberacetat absorbierten Bestandteile wurden regeneriert. Die Elementaranalyse des erhaltenen Gases stimmt auf Äthylen. Die Untersuchung der Hemmung der Sauerstoffabsorption des Phosphors ergab, daß schon bei bedeutend kleineren Mengen der höheren Homologen als des Äthylens das Leuchten des Phosphors ausbleibt. Ebenso wie bei synthetischem Äthylen bildet bei dem Erdölgas 0,04 Proz. die Grenze, wo die Absorption ausbleibt, während bei Gegenwart von Propylen oder Butylen die Grenze nach unten verschoben wäre. Die Gase Propylen und Butylen kommen also in den Pechelbronner Erdölgasen nicht vor. (Ztschr. f. angew. Chem. **32**, 139, 1919, Chem. Zentralbl. **1919**, IV, 234.)

5. Über aromatische Kohlenwasserstoffe.

J. Tausz entfernt die aromatischen Kohlenwasserstoffe aus Mineralölen mit Hilfe von Trioxymethylen-Schwefelsäure. (Journ. f. prakt. Chem. (2) **99**, 276, 1919; Chem. Zentralbl. **1920**, II, 259.) Er hat die Methode von Nastjukoff dadurch verbessert, daß er an Stelle von Schwefelsäure und Formalin eine Lösung von Trioxymethylen in konzentrierter Schwefelsäure verwendet. Zur quantitativen Bestimmung ist die Methode aber nicht geeignet, weil die gesättigten Kohlenwasserstoffe ebenfalls reagieren. Dagegen ist die Methode sehr empfindlich; in reinem Hexan gibt z. B. 0,01 Proz. Benzol noch eine gelbbraune Färbung. Diolefine mit konjugierter Doppelbindung geben ebenfalls die Formolitreaktion, Hexamethyl- und Hexäthylbenzol dagegen nicht.

Die Isolierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, also ohne deren Zerstörung, gelingt nach J. Tausz mit Quecksilberacetat. Näheres hierüber ersehe man aus der Dissertation H. Katz, Karlsruhe 1919.

Über das Edeleanusche Verfahren: C. Engler und L. Ubbelohde (Ztschr. Petroleum (Berlin) **8**, 910, 1912/13; Ztschr. f. angew. Chem. **26**, 177; Chem. Zentralbl. **1913**, I, 1738) haben auf Grund der Prüfung sowohl in zwei Großbetrieben, als auch an Hand von Laboratoriumsversuchen über das Edeleanusche Verfahren der Raffination von Erdöl mit Schwefeldioxyd berichtet. Nach einem Überblick über das bisher übliche Verfahren der Raffination von Erdöl mittels Schwefelsäure werden die Resultate der kritischen Prüfung des Edeleanuschen Verfahrens mitgeteilt. Dieses Verfahren, (vgl. Diskontogesellschaft D. R. P. 216459; Chem. Zentralbl. **1910**, I, 70) beruht bekanntlich darauf, daß flüssiges Schwefeldioxyd bei tiefen Temperaturen die aromatischen und die anderen kohlenstoffreichen Anteile des Erdöls leichter löst als die gut brennenden Hauptbestandteile des Leuchtöles: die Paraffine und Naphtene, in denen es selbst auch nur wenig löslich ist. Mischt man also ein Erdöldestillat mit flüssigem Schwefeldioxyd, so löst sich zunächst eine bestimmte Menge in dem Öl auf, dann aber bilden sich zwei Schichten, deren untere hauptsächlich die kohlenwasserstoffreichen Kohlenwasserstoffe in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst enthält, während die obere hauptsächlich die gesättigten Kohlenwasserstoffe und geringe Mengen Schwefeldioxyd enthält. Die Ausschüttelung geschieht in möglichst kleinen Portionen nacheinander.

Die Prüfung führte die Verfasser zu folgender Beurteilung: Das Edeleanusche Verfahren hat unter Abweichen von den bisher üblichen Methoden der Raffination grundsätzlich neue Bahnen eingeschlagen und liegt in technisch vollendeter durchgearbeiteter Form vor. Seine wirtschaftliche Bedeutung liegt darin, daß es ermöglicht, aus bisher nur unvollkommen raffinierbarem und darum minderwertigem Material Leuchtöle herzustellen, welche in ihren Eigenschaften den besten bekannten Ölen gleichkommen. Besonders für rumänische, galizische, indische, aber auch für manche amerikanische und russische, außerdem auch für alle gekrachten Öle wird das neue Verfahren Bedeutung erlangen, und es eröffnet weite Perspektiven für die Behandlung der übrigen Petroleumprodukte.

J. Tausz und A. Stüber isolierten die aromatischen Kohlenwasserstoffe Toluol und Xylol aus Erdölfractionen mit flüssigem Schwefeldioxyd (Ztschr. f. angew. Chem. **32**, 175, 1919; Petrol. **14**, 1030, 1919; Chem. Zentralbl. **1919**, IV, 389). Die Bestimmung der Löslichkeit der gesättigten Kohlenwasserstoffe bei von aromatischen Kohlenwasserstoffen befreiten Erdölfractionen in flüssigem Schwefeldioxyd ergab, daß Paraffin- und Naphtenkohlenwasserstoffe zum geringen Teil von flüssigem Schwefeldioxyd gelöst werden, so daß die Trennung der Kohlenwasserstoffgruppen nicht scharf ist. Ein in der Raffinerie Vega in Ploësti (Rumänien) gewonnener Extrakt bestand noch zur Hälfte aus gesättigten Kohlenwasserstoffen. Mit folgendem Verfahren gelang es, Toluol und Xylol rein zu gewinnen. Der Extrakt wurde fraktioniert, die entsprechenden Fractionen bei tiefer Temperatur in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst; mit Petroläther ausgeschüttelt; nach Verdunsten des Schwefeldioxyds wurden die aromatischen Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Destillation vom Petroläther getrennt. Man kann demnach Toluol und Xylol oder seine Isomeren auf rein physikalischem Wege aus rumänischem Erdöl isolieren.

J. Tausz und A. Stüber brachten noch eine modifizierte Methode zur Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Leuchtöldestillaten mittels Essigsäureanhydrid (Ztschr. Petroleum (Berlin) **14**,

961, 1919; Chem. Zentralbl. **1919**, IV, 430). Tausz benutzt nämlich statt des von Edeleanu verwendeten flüssigen Schwefeldioxyds zur Trennung der aromatischen Kohlenwasserstoffe von solchen der Fettreihe Essigsäureanhydrid, wobei jedoch eine Temperatur von -15° eingehalten werden muß. Die zur Extraktion erforderliche Menge Essigsäureanhydrid ist größer als die des flüssigen Schwefeldioxyds, infolgedessen ist die Konzentration der gewonnenen Extrakte geringer als die der mit Schwefeldioxyd erhaltenen. Die mit der Essigsäureanhydridmethode bei künstlichen Mischungen erzielten Ergebnisse zeigen, daß sie wegen ihrer schnellen und leichten Ausführbarkeit ein für technische Untersuchungen geeignetes Verfahren ist, insbesondere dann, wenn es sich um einen größeren Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen handelt.

Gelegentlich ihrer Untersuchungen haben J. Tausz und A. Stüber eine Analogie zwischen Erdöl- und Steinkohlenteerxylolen aufgefunden. Ihre Versuche erweisen die Brauchbarkeit der von Erhard (Diss. München, Techn. Hochschule 1916) zur quantitativen Bestimmung der Steinkohlenteerxylole ausgearbeiteten Kaliumpermanganatmethode zur Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe direkt in Rohölfractionen; ihre Analysen zeigen die Tatsache einer grundsätzlichen Übereinstimmung zwischen Steinkohlenteer- und Erdöl xylolen in bezug auf die Mengenverhältnisse der Isomeren (Ztschr. f. angew. Chem. **32**, 361, 1919; Chem. Zentralbl. **1920**, II, 102).

6. Über den Pikrinsäuregrad von Benzinen.

Von J. Tausz und E. Schnabel wurden Verbrennungsöle, insbesondere Benzine, durch den Pikrinsäuregrad charakterisiert. (Chem.-Ztg. **43**, 726, 1919; Chem. Zentralbl. **1920**, II, 51.) Bei der Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Benzinen versagt die Essigsäureanhydrid- und die Schwefeldioxyd-Methode, die S. 48 geschildert ist. Die colorimetrischen Methoden liefern keine zahlenmäßigen Werte und eignen sich nur zum Nachweis eines geringen Gehaltes an aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Tatsache, daß Pikrinsäure in den Kohlenwasserstoffen verschiedener Gruppen sehr verschieden löslich ist, ermöglicht es, den Pikrinsäuregrad, d. h. die zur Neutralisation von 100 g des mit Pikrinsäure gesättigten Öles nötige Anzahl ccm normaler Lauge, zur annähernden Bestimmung des Gehalts an aromatischen Kohlenwasserstoffen zu benutzen. Die Pikrinsäuregrade verschiedener Öle und die von H. Katz (Dissertation Karlsruhe 1919) bestimmte Löslichkeit der Pikrinsäure in Hexan und Hexanbenzolgemischen sind in Tabellen wiedergegeben. Tausz und Neubronner bestimmten den Pikrinsäuregrad von einer Reihe chemisch reiner Kohlenwasserstoffe und den Fraktionen eines Schieferöles; darüber sei auf die Dissertation des letzteren, Stuttgart 1921, verwiesen.

7. Über Terpene und Terpentinöl.

J. Tausz arbeitete unter Mitwirkung von † W. Peter*) und E. Schnabel neue Methoden zur Bestimmung des Terpentinöls und ihre Anwendung

*) Dipl.-Ing. Wilhelm Peter aus Karlsruhe hatte gerade seine Doktorarbeit abgeschlossen und wollte eine Assistenstelle bei Geh. Rat Engler übernehmen, als der Krieg ausbrach. Am 27. September 1915 fiel der durch Charakter und Fähigkeiten gleicherweise ausgezeichnete junge Kollege bei Gradreuil in der Champagne als Leutnant der Reserve.

zur Erkennung seiner Verfälschung aus (Chem.-Ztg. **1918**, 349). Terpentinöl kann demnach bestimmt werden durch Einwirkung von methylalkoholischem Quecksilberacetat, und zwar 1. durch Titration der freiwerdenden Säure, 2. durch Messung des nicht in Reaktion getretenen Kohlenwasserstoffs, 3. durch Bestimmung des verbrauchten Quecksilbersalzes, 4. durch Bestimmung des gebildeten Quecksilbersalzes, 5. durch Oxydation mit Mercuriacetat und Bestimmung der abgespaltenen Säure oder des gebildeten Merkurosalzes (Chem. Zentralbl. **1918**, II, 563).

Auf Grund dieser Arbeit wurde eine seit langem offene Frage durch J. Tausz und H. Wolf zur Lösung gebracht, nämlich der Nachweis der Abwesenheit von Terpenkohlenwasserstoffen in Roherdölen (Ztschr. f. angew. Chem. **32**, 233, 1919; Chem. Zentralbl. **1919**, IV, 550). Nach ihrem Verhalten gegenüber Quecksilberacetat lassen sich nach Tausz die Kohlenwasserstoffe in 4 Gruppen einteilen. Er unterscheidet

1. diejenigen Kohlenwasserstoffe, die mit alkoholischem Quecksilberacetat bei gewöhnlicher Temperatur durch Substitution und Addition Salze geben; sie müssen ein aktives H-Atom an einem doppelt gebundenen C-Atom enthalten.
2. Kohlenwasserstoffe, die durch Quecksilberacetat nur oxydiert werden.
3. Kohlenwasserstoffe, die noch ein freies Wasserstoffatom im Kern enthalten; sie bilden Hg-Salze nur durch Substitution, praktisch nur über 100°.
4. Verbindungen, die weder Hg-Salze bilden, noch oxydiert werden.

In Roherdölen ließen sich nun weder direkt, noch in Vakuumdestillaten die mit allen Vorsichtsmaßregeln zur Verhütung von Zersetzungen gewonnen waren, durch Einwirkung von Quecksilberacetat Quecksilbersalze von ungesättigten Kohlenwasserstoffen isolieren. Diese Tatsache steht im Einklang mit der großen Reaktionsfähigkeit und der leichten Polymerisierbarkeit der Terpene, deren Abwesenheit im natürlichen Erdöl somit feststehen dürfte.

8. Über Thiophen und Thiophenabkömmlinge.

Bekanntlich sind unsere Kenntnisse von den Schwefelverbindungen der natürlichen Bitumina noch sehr mangelhaft. Es verdienen deshalb auch vom Standpunkt des Mineralölchemikers die Fortschritte Beachtung, die bei der Erforschung der organischen Verbindungen des Schwefels, vor allem des Thiophens und seiner Derivate, bekannt werden. Es seien darum unter Hinweis auf das Kapitel über den Schwefelgehalt des Erdöls Seite 463 des I. Bd. des Engler-Höferschen Handbuches die Studien in der Thiophenreihe erwähnt, die W. Steinkopf mit zahlreichen Mitarbeitern im Karlsruher Chemischen Laboratorium durchgeführt hat und nun in Dresden fortsetzt. (Lieb. Ann. **403**, 1; **407**, 94, 1914; **413**, 310, 333, 343, 1917; Chem. Zentralbl. **1914**, I, 1758; **1915**, I, 150; **1917**, I, 652, 654, 655.)

Bekanntlich konnte das Studium der Thiophenabkömmlinge von Steinkopf in großzügiger Weise aufgenommen werden, nachdem er das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Körper aus Acetylen und Pyrit wesentlich leichter als früher zu gewinnen gelehrt hatte. Siehe darüber

W. Steinkopf und G. Kirchhoff, Verfahren zur Darstellung von Thiophen und anderen geschwefelten Kohlenwasserstoffen aus Acetylen, D. R. P. 252375 vom 20. 7. 1911; Chem. Zentralbl. **1912**, II, 1707; ferner:

W. Steinkopf und G. Lützkendorf, Verfahren zur Darstellung von

Mononitrothiophen aus Thiophen, D. R. P. 255394 vom 21. 2. 1912; Chem. Zentralbl. **1913**, I, 476.

W. Steinkopf und G. Lützkendorf, Verfahren zur Darstellung von Amino thiophen (Thiophenin), D. R. P. 257462 vom 21. 2. 1912; Chem. Zentralbl. **1913**, I, 1155.

W. Steinkopf, Verfahren zur Darstellung von Ketonen der Thiophenreihe, D. R. P. 297203 vom 27. 11. 1914; Chem. Zentralbl. **1917**, I, 834; mit Zus.-Pat.: D. R. P. 302838 vom 8. 10. 1916; Chem. Zentralbl. **1918**, I, 396.

9. Über Hartasphalt.

J. Tausz hat in Gemeinschaft mit A. Lüttgen eine Schnellmethode zur Bestimmung von Hartasphalt ausgearbeitet, die später auch C. Engler bei seinen vergleichenden Versuchen der Extraktion bituminöser Schiefer gute Dienste geleistet hat. Der Hartasphalt wird in eigens zu dieser Bestimmung angefertigten Schleudergläschen, die im Original abgebildet sind und sich auf der Mikrowage zur Wägung bringen lassen, mit Benzin gefüllt und sofort in der Zentrifuge innerhalb 10 Minuten zur völligen Abscheidung gebracht. Dabei legt sich der Niederschlag so fest an die Gefäßwand an, daß die Flüssigkeit klar abgegossen werden kann. Zur Reinigung wird der Hartasphalt wiederholt in Benzol gelöst, und mit Benzin wieder ausgefällt. Zur Ausführung einer solchen Bestimmung genügen 0,2 bis 0,5 g Öl. Die Ergebnisse von zahlreichen nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen weichen, genau wie bei der Holdeschen Vorschrift, um 0,1 bis 0,2 Proz. voneinander ab. (Ztschr. Petroleum (Berlin) **14**, 653, 1919; Chem. Zentralbl. **1919**, IV, 25.)

Über Beziehungen zwischen dem Asphalt- und Koksgehalt der Erdöle, von W. Steinkopf und H. Winternitz. Der von Herrn Prof. Steinkopf freundlichst zur Verfügung gestellte Bericht lautet: Daß der Koksgehalt der Erdöle durch den Asphaltgehalt beeinflusst wird, ist schon früher, z. B. von Engler (Gew. Fleiß 1887) ausgesprochen und von Graefe (Petr. **1908**, 1131) an zwei sonst ähnlichen, aber im Asphaltgehalt wesentlich verschiedenen Erdölen nachgewiesen worden. Wir haben durch vergleichende Untersuchungen an einer größeren Anzahl von Ölen diese Beziehungen genauer festgelegt und insbesondere geprüft, inwieweit die Koksbildung durch den Hartasphalt und durch den Weichasphalt beeinflusst wird, und ob ein Unterschied zwischen der Koksbildung unter Atmosphärendruck und im Vakuum besteht (siehe dazu auch Graefe, a. a. O. und Prutzmann, Petr. **1905**, II, 247). Dabei ergab sich, daß Öle mit hohem Hartasphaltgehalt, wie z. B. das von Pechelbronn oder von Minattitlan auch eine hohe Koksanzahl besitzen. Daß aber bei der Koksbildung auch der Weichasphalt eine erhebliche Rolle spielt, ergibt das Beispiel des argentinischen Erdöls von Mendoza, das trotz sehr geringen Gehaltes an Hartasphalt infolge seines hohen Weichasphaltgehaltes eine hohe Koksanzahl besitzt. Dagegen besteht zwischen dem unter Atmosphärendruck und dem im Vakuum bestimmten Koksgehalt nur bei stark asphalthaltigen Ölen, wie dem von Pechelbronn, Minattitlan oder Kobylany ein erheblicher Unterschied.

10. Über den Merkurierungsgrad von Mineralölen.

J. Tausz hat in Gemeinschaft mit † W. Peter und H. Wolf über den Merkurierungsgrad von Roherdölen und ihrer Produkte zur Betriebskontrolle

in Raffinerien veröffentlicht. (Ztschr. Petroleum (Berlin) **13**, 649, 1918; Chem. Zentralbl. **1919**, II, 125; Chem.-Ztg. **1919**, Rep. 141.) Von der Ansicht ausgehend, daß schnell ausführbare chemische Untersuchungsmethoden die Aufarbeitung der Rohöle in den Raffinerien leiten und kontrollieren müssen, hat Tausz ein Untersuchungsverfahren ausgearbeitet, das über die Veränderungen der chemischen Eigenschaften während der Destillation und Raffination Aufschluß geben soll. Es beruht auf der Fähigkeit der Mercurisalze, mit den Stoffen, die aus den Erdölprodukten möglichst entfernt werden sollen, Verbindungen einzugehen, und zwar mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, schwefelhaltigen Verbindungen, asphalt- und harzartigen Stoffen und Phenolen. Über die Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit Mercuriacetat ist weiter oben schon gesprochen worden.

11. Mikroanalytische Methoden bei der Bitumenanalyse.

J. Tausz und A. Lüttgen haben ihre Erfahrungen mit der Preglschen mikroanalytischen Methode bei der Bitumenanalyse in der Ztschr. Petroleum (Berlin) **14**, 1137, 1919 (Chem. Zentralbl. **1919**, IV, 798) niedergeschrieben.

Die Elementaranalyse bituminöser Extrakte (C-, H-, S-Bestimmung) gelingt demnach mit der Preglschen Methode rasch und sicher, doch stellen sich bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes einige Abänderungen als empfehlenswert heraus. Die Verfasser benutzen kleine, einseitig geschlossene Kapillaren, die sich nach der offenen Seite hin erweitern, als Wägefläschchen. Die zu untersuchende Substanzmenge (5 bis 9 mmg) wurde mittels eines kleinen Nickelspates in das Wägegläschen eingeführt, indem sie vorsichtig an dem inneren Rand des Gläschens abgestrichen wurde. Die Bombenröhren (19 bis 20 cm lang, 10 mm äußerer Durchmesser) wurden 2—3 Stunden auf 250—280° erhitzt. Die Salpetersäure wird nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure durch vollständiges Eindampfen verjagt. Filtriert wird durch einen Neubauerschen Mikrogoochtiiegel von 14 mm Höhe aus Platin mit einem Platinschwamm als Filterschicht.

12. Apparate für die Untersuchung von Mineralölen.

Auf den Apparat zur Dehydrogenisation, den Tausz und v. Putnoky benutzt haben, ist bereits S. 45; auf den Tausz'schen Kolben zur Behandlung der Kohlenwasserstoffe mit Quecksilberacetat S. 46; auf die Tausz'schen Schleudergläschen für Hartasphaltbestimmungen S. 51 hingewiesen worden.

K. Pfeiffer hat auf die Verwendung des Hahnschen Fraktionieraufsatzes in der Mineralölanalyse, besonders bei hochsiedenden Anteilen, hingewiesen. Der von K. Pfeiffer und Irene Rosenberg für hohe Temperaturen zweckmäßig abgeänderte Apparat hat sich bei der Untersuchung eines Steinkohlenteeröles bewährt.

L. Ubbelohde und L. W. v. Maljaroff, Das Petroleumcolorimeter von Hellige, Überführungszahlen für dieses und die Colorimeter von Stammer und Wilson. Ztschr. Petroleum **10**, 725, 1915.

L. Ubbelohde, Tabellen zum Englerschen Viskosimeter. 2. Aufl. Leipzig 1918.

6. Kapitel.

Neue Wege zur Verwertung von Erdölprodukten.**1. Pyrogene Zersetzung von Mineralölen zur Darstellung von Butadien und Butadienhomologen.**

Das Studium der pyrogenen Zersetzung von Mineralölen hat C. Engler und H. Staudinger zu einem Verfahren zur Darstellung von Butadien und Butadienhomologen geführt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Dämpfe von Rohpetroleum, von Petroleumdestillaten und Petroleumrückständen in verdünntem Zustand auf hohe Temperatur erhitzt werden. (D. R. P. 265172 vom 28. X. 1912, ausg. 2. IV. 1913.) Erhitzt man die Kohlenwasserstoffdämpfe in verdünntem Zustand, so ist die Kohlenabscheidung geringer, ferner tritt die Bildung gasförmiger Produkte zurück; dagegen bilden sich reichlicher Butadien und Butadienhomologe. Außerdem werden bei dem neuen Zersetzungsverfahren eine große Menge höher siedender Produkte gewonnen, die sich unter den gleichen Bedingungen, also wieder durch hohe Temperatur in Butadien und Butadienhomologe teilweise zersetzen. Diese Produkte sind stark ungesättigt und können auch sonstige technische Verwendung finden, z. B. die von 100—200° übergehenden Teile als Terpentinerölersatz. Zur Darstellung von Kautschuk aus Butadien und Butadienhomologen ist es nicht nötig, diese Kohlenwasserstoffe durch sorgfältige fraktionierte Destillation zu isolieren und so von beigemengten Äthylen- und Paraffinkohlenwasserstoffen zu befreien, sondern es können die gesamten von —20° bis +100° übergehenden Anteile, die aus einem Gemisch von Butadien-kohlenwasserstoffen bestehen, direkt erhitzt werden, eventuell nach Zusatz von geeigneten Katalysatoren. (Chem. Zentralbl. 1913, II, 1439.)

2. Über das Rostinsche Raffinationsverfahren zur Veredelung von unverseifbaren Ölen.

Über das Rostinsche Raffinationsverfahren zur Veredelung von unverseifbaren Ölen haben neuerdings C. Engler und J. Tausz gearbeitet. Die Veröffentlichung der Ergebnisse dieser Nachprüfung des Verfahrens steht bevor.

3. Über die chemische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen in der elektrischen Glimmentladung.

Über chemische Umsetzungen einiger Kohlenwasserstoffe in der elektrischen Glimmentladung haben A. Koenig und H. Trachsel gearbeitet. (Diplomarbeit des letzteren, Karlsruhe 1918.) Diese Untersuchungen schließen an die bekannten Studien A. Koenigs über die elektrische Aktivierung des Stickstoffes an. Literatur: A. Koenig, Habilitationsschrift Karlsruhe 1914; A. Koenig und E. Elöd, Ber. d. D. Chem. Ges. 47, 516, 523, 1914; E. Elöd, Dissertation Karlsruhe 1915; A. Koenig und H. Kollbye, Facharbeit des letzteren, Karlsruhe 1915; A. Koenig und R. Weithöner, Diplomarbeit des letzteren, Karlsruhe 1918.

Koenig und Trachsel gehen nach dem mir freundlichst zur Verfügung gestellten Eigenbericht bei ihrer Untersuchung von allgemeinen Betrachtungen über die Erscheinungen aus, welche bei elektrischen Entladungen in Gasen

auftreten: Aufspaltung der Molekel und Umgruppierung der Spaltstücke zu neuen Verbindungen, wobei insbesondere auch auf die Verschiedenheit der Wirkung auf die Komponenten einzelner Mischgase und deren Aktivierung hingewiesen wird, als Folge weniger der Massenwirkung als vor allem auch der spezifischen Elektroaffinität jedes Mischteiles. Dadurch übernimmt immer einer dieser Teile die Elektrizitätsleitung und unterliegt damit der Aktivierung.

Experimentell befaßten sie sich mit den Reaktionen der Kohlenwasserstoffe Methan, Benzol, Toluol und Leuchtpetroleum in der Glimmentladung bei Atmosphärendruck.

Um die Bildung von Sekundärprodukten, was meist zu Verharzungen führt, auszuschließen, also die Primärprodukte zu fassen, wurde mit strömenden Gasen gearbeitet, und zwar in Apparaten nach dem Prinzip des Ozonrohrs. Für die Behandlung flüssiger Kohlenwasserstoffe diente ein Zirkulationselektrisor, in welchem die Flüssigkeit unter Rückfluß destilliert, und ihr Dampf der Glimmentladung unterworfen wurde.

Die primäre Wirkung der Entladung auf Kohlenwasserstoffe besteht in einer Abspaltung von Wasserstoff. Die ungesättigten Reste vereinigen sich, soweit sie einer weiteren Zersetzung durch Ionenstoß entzogen werden, z. T. mit Wasserstoff unter Rückbildung der Ausgangsstoffe, z. T. miteinander unter Bildung von Kondensationsprodukten. Als solche wurden bei Benzol Diphenyl, bei Toluol Dibenzyl und asymmetrisches Diphenyläthan nachgewiesen und aus dem Gemisch der Reaktionsprodukte, allerdings nur in kleiner Menge, isoliert.

Der Versuch, durch Reaktion der primären Dissoziationsprodukte von Toluol und Leuchtpetroleum mit Kohlensäure im Elektrisor Aldehyde und Säuren zu gewinnen, lieferte wohl ein qualitativ positives Ergebnis, doch war die Menge der erhaltenen Oxydationsprodukte trotz langer Versuchsdauer sehr gering, so daß eine Isolierung bestimmter Verbindungen nicht möglich war; auch trat trotz der Zirkulation im Elektrisor starke Verharzung ein. Über diese Versuche wird ausführlicher weiter unten Seite 58 berichtet.

Bei der Elektrisierung von Methan-Sauerstoff-Gemischen mit etwa 10 Proz. Sauerstoff wurde die Bildung von Ameisensäure als Hauptprodukt nachgewiesen.

4. Über Elektrosynthesen im Lichtbogen, insbesondere über die Bildung von Blausäure aus Stickstoff und Kohlenwasserstoffen.

Über Elektrosynthesen im Lichtbogen, insbesondere über die Bildung von Blausäure aus Stickstoff und Kohlenwasserstoffen haben jüngst im physikalisch-chemischen Institut der Karlsruher Hochschule A. Koenig und W. Hubbuch Versuche ausgeführt, die letzterer in seiner Dissertation, Karlsruhe 1921, ausführlich beschrieben hat. Herr Professor Dr. A. Koenig hat im Sommer 1921 über diese interessanten Untersuchungen in der Karlsruher Chemischen Gesellschaft vorgetragen und stellte mir darüber folgenden Bericht zur Verfügung:

Die Arbeit setzt sich aus drei Teilen zusammen. Der erste, ausführlichste, behandelt die Synthese von Cyanwasserstoff aus Stickstoff und Kohlenwasserstoffen im wassergekühlten, bzw. im magnetisch verblasenen Lichtbogen, der zweite enthält Versuche zum Nachweis der Bildung von Formaldehyd

aus Wasserstoff und Kohlenoxyd im gekühlten Bogen, der dritte bringt einen Beitrag zur Synthese des Ammoniaks aus seinen Elementen ebenfalls im gekühlten Bogen.

Der Leitgedanke der ganzen Arbeit läßt sich etwa mit folgenden Worten wiedergeben: 1. Auf Grund der Untersuchungen von Haber und seinen Mitarbeitern über die elektrische Stickoxydbildung ist die rein thermische Auffassung der chemischen Wirkung des Lichtbogens hinfällig geworden. Wohl ist die dissoziierende Wirkung des Ionenstoßes auf Gasmolekeln derjenigen sehr hoher Temperatur zu vergleichen, aber die Geschwindigkeitsverteilung in der elektrisch durchströmten Gasmasse entspricht nicht dem Maxwell'schen Gesetz größter Wahrscheinlichkeit. Es findet bei Gasgemischen auf Grund der Verschiedenheit der Ionisationsspannungen eine Auslese statt, derart, daß der leichter ionisierbare Bestandteil sich vorwiegend an der Stromleitung beteiligt und daher infolge der hohen Geschwindigkeiten, welche die Ionen im elektrischen Felde erreichen, sich innerhalb der elektrisch neutralen, relativ kalten Gasmasse wie ein höher temperiertes Gas verhält (J. Stark). 2. Vor 10 Jahren hat Strutt gezeigt, daß sehr reiner Stickstoff, der bei Minderdruck nach Behandlung mit elektrischen Entladungen mit goldgelber Farbe eine Zeitlang nachleuchtet, in diesem lumineszenten Zustand eine besonders hohe Reaktionsfähigkeit zeigt, u. a. mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Acetylen unter Bildung von Blausäure reagiert. Es genügt daher für die Synthese der Blausäure die Aktivierung des Stickstoffs. Für die an sich schon aktiven ungesättigten Stoffe wie Acetylen ist dagegen hohe Temperatur nur schädlich, da sie diese mehr oder weniger weitgehend zersetzt. Für die elektrische Behandlung von Stickstoff-Kohlenwasserstoffgemischen ist es daher besonders wichtig, daß die thermischen Wirkungen der Entladung möglichst unterdrückt werden.

Die ersten Versuche Hubbuchs mit einer Versuchsanordnung nach Haber-Koenig bzw. Koenig-Elöd haben ergeben, daß es unter Anwendung eines sehr großen Stickstoffüberschusses gelingt, im gekühlten Hochspannungsbogen bei Minderdruck Acetylen nahezu quantitativ in Cyanwasserstoff überzuführen, also die Umsetzung nach dem Schema: $C_2H_2 + 2N = 2HCN$ ohne Nebenreaktion zu bewirken. Da auch die magnetisch verblasenen Hochspannungsbögen der Technik als gekühlte Entladungen aufgefaßt werden können, so hat Hubbuch zwecks Ermittlung der besten Energieausbeuten bei der Blausäure-Elektrosynthese eine große Anzahl Versuche mit magnetisch rotierendem Bogen bei Atmosphärendruck angestellt, und zwar Versuchsreihen mit steigendem Gehalt des Stickstoffes an Kohlenwasserstoff (Acetylen, bzw. Äthylen, bzw. Methan) bei Gasströmungsgeschwindigkeiten von 10, 20, 50 l/St., einen Versuch auch bei 100 l/St.

Die in Tabellenform sowie graphisch wiedergegebenen Versuchsergebnisse zeigen ausgeprägte Maxima der „Stoffausbeute“ (Umsetzungsgrad des Kohlenwasserstoffs zu Blausäure in Prozenten) und der „Energieausbeute“ (in g CN' pro KW.-Stunde). Die Versuche bei Atmosphärendruck lassen keine quantitative Umsetzung zu, die besten Stoffausbeuten waren 50 Proz. Bei höheren Acetylengehalten im Gase als 2 Proz. findet reichliche Rußabscheidung statt; diese kann durch Wasserstoffzusatz vermieden bzw. eingeschränkt werden, aber ein größerer Wasserstoffzusatz beeinträchtigt die Stoffausbeute. Die Energieausbeuten wachsen natürlich mit steigender Gasgeschwindigkeit, nähern sich aber schließlich einem Grenzwert von etwa 10 g CN' pro KW.-Stunde.

5. Über die Herstellung von Fettsäuren aus Erdölkohlenwasserstoffen.

L. Ubbelohde und S. Eisenstein haben das alte Problem der Herstellung von Fettsäuren für Seifen aus hochmolekularen Teilen des Erdöles neu bearbeitet (siehe Mitteilungen aus dem Dtsch. Forschungsinstitut f. Textilstoffe in Karlsruhe i. B. **1918**, Heft 4; Chem. Zentralbl. **1920**, II, 22). Der wesentliche Inhalt dieser Abhandlung liegt der Patentanmeldung vom 4. August 1917 zugrunde.

Die Studie wurde von L. Ubbelohde und E. Lauterbach fortgeführt (siehe die Dissertation des letzteren „Zur Kenntnis der Oxydation des Paraffins zu Fettsäuren unter Verwendung verschiedener fettlöslicher Katalysatoren“. Karlsruhe 1919).

Während die älteren Arbeiten, die bis in die 70er Jahre des vorigen Jahrhunderts zurückgehen und in Engler-Höfers Handbuch „Das Erdöl“, Bd. I, S. 513ff. besprochen sind, sich zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen stark wirkender Mittel: übermangansaures Kali, Nitriersäure, chromsaures Kali usw. bedienten, bringt das Verfahren von Ubbelohde und Eisenstein feuchten gasförmigen Sauerstoff, mit ganz bestimmtem Wasserdampfgehalt als Oxydationsmittel zur Anwendung. Nach den von Frl. Eisenstein im chemisch-technischen Institut der Karlsruher Hochschule (Dissertation Würzburg) angestellten Versuchen unter Verwendung eines fettlöslichen Katalysators (Manganstearat) wurde in verhältnismäßig kurzer Zeit bei relativ niedriger Temperatur eine gute Ausbeute an Fettsäuren erhalten.

Die älteren Verfahren leiden, außer dem Verfahren von Harries, der mit Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur praktisch brauchbare Resultate erzielte, alle mehr oder weniger an dem Umstand, daß bei niedriger Temperatur die Aufnahme von Sauerstoff und die Oxydation zu langsam erfolgt, und daß bei höherer Temperatur (300°) Zersetzungen des Ausgangsmaterials stattfinden, welche die Ausbeute an Fettsäuren beeinträchtigen, während die Aufnahme von Sauerstoff und die Oxydation der Paraffinkohlenwasserstoffe durch Anwendung fettlöslicher Katalysatoren wie Manganstearat, bzw. Palmitat oder ähnliche Katalysatoren schon bei niedriger Temperatur erfolgt (125°). Es wurde auch untersucht, in welcher Weise andere Katalysatoren wie Palmitate von Blei, Nickel, Kobalt und Quecksilber und Chrom wirken, und welcher Art die gebildeten Fettsäuren sind.

6. Weitere Versuche zur Überführung von Mineralölen in seifenbildende Carbonsäuren.

A. Während des Krieges hat H. W. Klever eine große Zahl von Versuchen ausgeführt, die bestätigten, daß die in der organischen Chemie üblichen Methoden der Synthese von Carbonsäuren sich nicht zur Darstellung von seifenbildenden Säuren aus Mineralölen eignen. Es seien von diesen Versuchen erwähnt, diejenigen über die Oxydation von Mineralölen mit Luft oder Wasserstoffperoxyd mit oder ohne Katalysatoren, die Oxydation mit oxydierenden Agenzien wie Chromsäure, Permangansäure, Salpetersäure, die Anwendung der Kolbeschen Salicylsäure-Synthese, die Anlagerung von Blausäure an ungesättigte Kohlenwasserstoffe, ferner die Versuche desselben zur Darstellung von Carbonsäuren über die Halogenide und Cyanide von Mineralölen, sowie der Gewinnung hochmolekularer Carbonsäuren über die Malon-

säure (Natrium-Malonsäureester und Alkylhalogenide). Als Mineralöle kamen zur Anwendung: Spindelöl (spez. Gew. 0,885/90), entparaffiniert aus Pechelbronn, Gasöl aus Messel, Braunkohlenteeröl von Riebeck's Montanwerken und Putzöl aus Pechelbronn. Paraffin oder paraffinhaltige Öle wurden bei diesen Versuchen nicht verwendet. Über Versuche mit Paraffin siehe das vorstehende Referat.

B. Auch H. Franzen hat während des Krieges in Gemeinschaft mit Irene Rosenberg zum gleichen Zwecke eine große Zahl von Versuchen zur Gewinnung von Fettsäuren oder doch von seifenbildenden Säuren über die Chloride und Nitrile, sowie über die Aldehyde (mittels Kohlenoxyd und Katalysatoren (Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid)) mit verschiedenen Mineralölen (Spindelöl und Messeler Gasöl), endlich auch über das Verschmelzen von Tumenolsäure (Sulfosäure von Messeler Öl) mit Cyankalium und mit Ameisensäurem Kalium ausgeführt. Alle diese vom wissenschaftlichen Standpunkt aus interessanten Wege führten nach wie vor nicht zu technischen Methoden. Es seien auch hier einige Versuchsprotokolle mitgeteilt.

1. Versuche zur Darstellung von Chloriden durch Anlagerung von Halogenwasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Ein gereinigtes Spindelöl wurde bei verschiedenen Temperaturen, schwankend zwischen 250° und 450°, im Vakuum über Nickel geleitet. Die erhaltenen Produkte zeigten gegenüber dem ursprünglichen Öl nur ein wenig vermehrtes Bromadditionsvermögen.

Verschiedene Proben von Gemischen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wie sie bei der Reinigung von Erdölen aus gekrackten und nicht gekrackten Destillaten nach der Methode von Edleau gewonnen werden, wurden unter den verschiedensten Bedingungen, mit oder ohne Zusatz von Katalysatoren mit Chlorwasserstoff behandelt. Eine Addition von Halogenwasserstoff trat nur in sehr beschränktem Umfange ein.

2. Versuche zur Darstellung von Nitrilen.

a) aus Chloriden. Ein von Prof. Dr. Graefe erhaltenes Chlorid, gewonnen aus Petroleumkohlenwasserstoffen, wurde unter verschiedenen Bedingungen mit Cyankalium behandelt; es trat nur Dunkelfärbung, aber keine Bildung von Nitrilen ein.

b) aus Sulfosäuren. Eine von der Gewerkschaft Messel erhaltene Tumenolsäure wurde bei verschiedenen Temperaturen mit Cyankalium verschmolzen, ohne daß die Bildung von Nitrilen beobachtet werden konnte.

3. Versuche zur direkten Darstellung von Carbonsäuren. Die Tumenolsäure wurde bei verschiedenen Temperaturen mit Kaliumformiat verschmolzen. Eine Bildung von Carbonsäuren trat nicht ein.

4. Versuche zur Darstellung von Aldehyden, um daraus durch Oxydation Carbonsäuren darzustellen. Ein gereinigtes Spindelöl und ein Messeler Schieferöl wurde bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid bei 30° bis 40° 6–8 Stunden bei einem Druck von 60 und 90 Atmosphären unter fortwährendem heftigen Rühren mit Kohlenoxyd behandelt. Eine wesentliche Abnahme des Druckes konnte nicht beobachtet werden. Die erhaltenen Produkte verhielten sich nach dem Behandeln des Reaktionsgemenges mit Wasser indifferent gegen Aldehydreagentien. Das Reduktionsvermögen gegen Permanganat war, verglichen mit den ursprünglichen Ölen, nicht vermehrt. Eine Bildung von Aldehyden war also nicht eingetreten.

C. Die von A. Koenig durchgeführten Arbeiten über die Spaltung von Kohlenwasserstoffen durch stille elektrische Entladung zwecks Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen für sich sowie unter gleichzeitiger Mitwirkung von Luftsauerstoff und von Kohlensäure behufs Bildung von Säuren sind schon in anderem Zusammenhang S. 54 erwähnt worden.

Es wird aber von Interesse sein, einige Protokolle mitzuteilen von Versuchen, die speziell die Gewinnung saurer Produkte bezweckten. Herr Prof. Dr. A. Koenig schreibt darüber:

1. n-Hexan unter Rückfluß gekocht. Dämpfe im Siemens-Berthelot-Rohr elektrisiert. (Spannung etwa 9000 Volt.) Aus 50 ccm Hexan in 34½ Stunden 180 ccm Gas entwickelt, das etwa zur Hälfte aus Wasserstoff besteht, mit leuchtender Flamme brennt und fast keine durch Brom absorbierbaren Bestandteile enthält. Die im Kolben verbleibende Flüssigkeit (41 ccm) ist schwach gelb gefärbt, riecht terpenartig und enthält 2 Proz. ungesättigte Verbindungen.

2. n-Hexan wie bei 1. behandelt, jedoch gleichzeitig Kohlendioxyd durchgeleitet. Dauer 77 Stunden. Flüssigkeit orangegelb, etwas trüb durch Asphalt, enthält 7 Proz. ungesättigte Verbindungen. Säuretitel minimal.

3. Leuchtpetroleum. 100 ccm in gleicher Weise behandelt wie Hexan in 2. 280 l Kohlendioxyd durchgeleitet. Dauer 20 Stunden. Flüssigkeit orangegelb, enthält 19 Proz. ungesättigte Verbindungen, keine merkbare Säure.

4. Leuchtpetroleum. 100 ccm behandelt wie bei 3., jedoch Kohlendioxyd durch Luft ersetzt. Dauer 14½ Stunden. Abgas riecht angenehm aromatisch, liefert leicht flüssiges Kondensat, das an ein Gemisch von Malonester und Essigsäure erinnert. Kolbeninhalt braunschwarz, hat viel Asphalt abgesetzt. Säurezahl der Flüssigkeit 3,5 mg KOH/g Substanz.

5. Versuch wie 4., nur in modifiziertem Apparat (mehr Petroleumdampf im Elektrisator). Dauer 25 Stunden. Produkt 75,7 g dunkelroter Flüssigkeit. Daraus mittels Sodalösung saure Anteile extrahiert und nach Ansäuern in Äther aufgenommen. Nach Verdunsten des Äthers bleibt weniger als 1/5 g Rückstand.

6. Gereinigtes Pechelbronner Putzöl (Sd. 290—370° C) in Waschflasche mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Dauer 10 Stunden. Angewandte Ölmenge 20 g. Durchgeleiteter Sauerstoff (160 Liter) enthält etwa 4 Volum-Proz. Ozon. Öl bleibt gelb, dünnflüssig, scheidet aber dunkel rotbraunes Harz ab, das sich nur in heißer konz. KOH lösen läßt. Säurezahl des Öles 13,3 mg KOH pro g Substanz.

In diesem Zusammenhang seien noch einige Arbeiten aus dem Karlsruher Chemischen Institut, die sich mit der Herstellung von Seifenersatzstoffen befassen, wenigstens zitiert:

7. Über einen Seifenersatz aus Baumrinden (Suberin).

In Verfolg eines Vorschlags Maria Steigerts, aus der Borke einheimischer Bäume einen Seifenersatz zu gewinnen, haben K. Pfeiffer und M. Steigert (Diplomarbeit der letzteren, Karlsruhe 1917) den Suberingehalt einheimischer Holzgewächse ermittelt und ein Verfahren zur Gewinnung brauchbarer Kaliseifen aus der Lohe der Gerbereien ausgearbeitet. Die in der Chemischen Fabrik von C. Böhringer und Söhne in Ludwigshafen bei fabrikmäßigen Versuchen gewonnenen Produkte waren nach dem Gutachten der Firma

F. Wolff und Sohn in Karlsruhe für deren Zwecke brauchbar. Es handelt sich indessen um ein Verfahren, das in Friedenszeiten mit den üblichen Fabrikationsmethoden nicht in Wettbewerb treten kann. Während des Krieges wurde nur in einem großen chemischen Werk zu dessen eigenem Bedarf, insbesondere für die Kohlenarbeiter, Seife aus Gerberlohe hergestellt.

8. Über Seifenersatzmittel aus Teerphenolen.

H. W. Klever und Emmi Stern (Diplomarbeit der letzteren, Karlsruhe 1918) über die Darstellung von Ätheressigsäuren aus der Phenol-, Naphtol-, Anthrol- und Phenanthrolreihe, sowie ganz oder teilweise hydrierte Derivate desselben und die Eignung der Alkalisalze dieser Säuren als Seifenersatz.

H. W. Klever und W. Forschner, Versuche zur Umwandlung von höher molekularen Teerphenolen in Carbonsäuren, deren Salze Seifencharakter besitzen (Diplomarbeit des letzteren, Karlsruhe 1919; Dissertation Karlsruhe 1920).

H. W. Klever, Über hochmolekulare Teerphenole, Vortrag in der Karlsruher Chemischen Gesellschaft am 29. 4. 1921.

9. Über Speiseöl und Seife aus Lindensamenöl.

Mit Lindensamenöl hat C. Engler in Gemeinschaft mit dem verstorbenen † Geheimen Oberforststrat Siefert im Jahre 1916 Versuche angestellt, welche die Gewinnung von Speiseöl und Seife aus dem Öl und die Verwertung der ölreichen Preßkuchen als Kraftfuttermittel dartun sollten. Aus den entschalteten Kernen der Früchte der großblättrigen und der erheblich ölreicheren kleinblättrigen Linde, sowie der morgenländischen Silberlinde (*Tilia tomentosa*) lassen sich bekanntlich 23—29 Proz. Öl, aus den Schalen allein rund 2 Proz. Öl, aus der ganzen Frucht rund 9 Proz. Speiseöl extrahieren (gegen 2 Proz. beim Pressen).

10. Über die Desodorisierung von Braunkohlentreibölen und der Luft abgeschlossener Maschinenräume, welche Dämpfe dieses Öles enthält.

Versuche zur Desodorisierung von Braunkohlentreiböl und der Luft abgeschlossener Maschinenräume, welche Dämpfe dieses und ähnlicher Öle enthält, haben C. Engler und A. Koenig im Jahre 1916 angestellt.

Diese Frage ist von außerordentlich großer Bedeutung insbesondere für die Gesundheit der Maschinisten. So sind beispielsweise in U-Booten Öle, deren Dämpfe Ohnmachten oder Erkrankungen der Besatzung hervorrufen, natürlich nicht brauchbar.

Nach dem von den Autoren freundlichst zur Verfügung gestellten Eigenbericht liegt der Siedebeginn des zur Untersuchung verwendeten Öles bei etwa 200° C. Das Öl hat bei Zimmertemperatur einen starken Geruch, der an ein Gemisch von Schwefelverbindungen (Thiophenole, Senföle usw.) Pyridinbasen, Phenolen und Ketonen erinnert; der Geruch nach Phenolen (Kreosot) tritt bei höherer Temperatur mehr in den Vordergrund und führt zu Erkrankungen der in abgeschlossenen nicht ventilierbaren Maschinenräumen beschäftigten Arbeiter.

a) Desodorisierung des Öles: Folgende Maßnahmen bewirken eine Abnahme bzw. Änderung des Ölgeruches:

1. Abtreiben der flüchtigeren Anteile bei Atmosphärendruck oder im Vakuum in schwachem Kohlensäurestrom. Ein Vorlaufdestillat von 5—6 Proz. der Gesamtmenge des Öles riecht sehr stark nach Schwefelverbindungen, Pyridinbasen und Ketonen. Der Rückstand hat mehr Kreosotgeruch, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwach.

2. Erhitzung des Öles im Autoklaven unter Druck schwächt den Geruch nur sehr wenig.

3. Mehrstündiges Kochen am Rückflußkühler unter Zusatz schwefelbindender Stoffe, wie Kupferoxyd, Eisenoxyd und Eisendrehspäne (Fraschverfahren) schwächt den Geruch nach Schwefelverbindungen. Der Geruch des Öles wird dadurch etwas weniger unangenehm dumpf, doch riecht es noch nach Kreosot.

(Die Versuche 1—3 sind von H. W. Klever ausgeführt.)

4. Extraktion mit flüssigem Schwefeldioxyd (Edeleanuverfahren). Der Extrakt enthält vorwiegend die übelriechenden Stoffe, das extrahierte Öl zeigt mehr Kreosotgeruch. (Proben von Herrn Prof. Dr. Graefe in Dresden eingesandt.)

5. Lüftung des Öles durch Schütteln mit Luft (trocken oder feucht) sowie Schütteln des Öles mit Wasser ist nur von ganz schwachem Einfluß auf den Geruch.

6. Behandlung mit Ozon (etwa zu 5 Volumprozent ozoniertem Sauerstoff). Der Geruch wird völlig verändert, an Stelle des dumpfen „Schwefel“-geruchs ist relativ frischer, etwas saurer Geruch getreten. Werden von diesem Öl etwa 5 Proz. abdestilliert, so riecht das Destillat scharf, erinnert an niedere Fettsäuren, doch sind jedenfalls auch noch andere Stoffe am Geruch beteiligt. Der Geruch des Rückstandes ist fast derselbe wie der des ursprünglichen Öles, insbesondere scheinen an Rettich erinnernde schwefelhaltige Stoffe (Senföle) durch das Ozon nicht, jedenfalls nicht quantitativ, entfernt zu sein.

7. Schütteln mit Natronlauge (gleiche Mengen Öl und Normalnatronlauge entsprechend 4 g Natronlauge auf etwa 90 g Öl) bewirkt deutliche Abschwächung des Geruches. Werden nachträglich noch 5—6 Proz. leichter flüchtige Anteile durch Destillation (trocken oder mit Wasserdampf) abgetrieben, so hinterbleibt ein Öl von nur ganz schwachem, gar nicht mehr unangenehmem Geruch.

8. Zusatz von Permanganat zur Lauge zwecks Oxydation der besonders übelriechenden Bestandteile, insbesondere der Schwefelverbindungen, ist ohne erkennbare Einwirkung; das Endergebnis ist das gleiche wie in 7.

9. Gleichzeitige Behandlung des Öles mit Ozon und Natronlauge bedeutet keine Verbesserung gegenüber 7., nur der Destillationsvorlauf riecht infolge entstandener Säuren etwas schärfer.

10. Statt wie bei 7. erst zu laugen und dann zu destillieren, kann man auch in einer Operation nach Zusatz von Natronlauge zum Öl durch Wasserdampfdestillation die neutralen flüchtigen Anteile abtreiben und gleichzeitig das Öl in innige Berührung mit der Lauge bringen, wodurch die Phenole gebunden werden. Das dann mit Wasser gewaschene Öl riecht nur schwach und nicht unangenehm.

Die gleichen Verfahren werden sich jedenfalls auch bei Ohioölen, anderen

schwefelreichen Roherdölen und ähnlichen Mineralölen eignen. Über Versuche mit Braunschweiger Schieferöl und Messeler Gasöl siehe die folgende Abhandlung Seite 62.

b) Desodorisierung der Öldampf enthaltenden Luft mittels Ozons:

1. Unser Versuchsraum faßt rund 50 cbm, die Luft kann durch einen Ventilator in Umlauf erhalten werden. Zur Erzeugung eines intensiven Öldampfgeruches mußten in diesem Raum etwa 10–15 g des stark riechenden Destillationsvorlaufs (5–6 Proz. des Öles) verdampft werden. Bei mäßiger Erwärmung des Öles auf etwa 100° C oder bei Verdampfung von nur 1–2 g Vorlauf war der Geruch im Raum nur schwach und durchaus erträglich.

2. Zumischung von nur ganz wenig Ozon (etwa 1 Teil Ozon auf 5 Millionen Teile Luft) bewirkt gänzliche Veränderung des Geruchs, der früher dumpf, nunmehr erfrischend wird.

3. Die zur Desodorisierung ausreichende Ozonmenge ist außerordentlich klein; Ozonmengen, die in reiner Luft durch den Geruch noch gar nicht wahrgenommen werden, verändern bereits durchgreifend den Geruch der Ölluft, der nach Aussage mehrerer Versuchspersonen „ozonartig“ wird.

4. Die Wirkung des Ozons auf die Ölluft wird umso angenehmer empfunden, je stärker vorher der Öldampfgehalt war und je kleiner im Verhältnis dazu die angewandte Ozonmenge ist. Mehr Ozon (relativ zum Öl) läßt den neuen Geruch sehr stechend und ranzig werden und es tritt in den Atmungswegen ein kratzendes Gefühl auf.

5. Durch die Ozonbehandlung wird die Luft infolge teilweiser Kondensation des Öldampfes entstandener Nebel verstärkt, es werden also durch die Ozonisierung flüchtige Stoffe in weniger flüchtige verwandelt. Dies läßt unter der Annahme, daß der neue etwas scharfe Geruch an den Nebel gebunden ist, eine weitere Geruchsverbesserung der Luft durch Filtration erwarten.

6. Filtrationsversuche mit Natronkalk, sowie mit Holzkohle, hatten günstige Ergebnisse: die filtrierte Luft war nahezu geruchfrei.

Als besonders gesundheitsschädliche Bestandteile des Öles werden allgemein die Phenole und Äther (Kreosot) angesehen, da sie böse Hautausschläge (Krätze) erzeugen. Das Öl enthält davon mehrere Prozente (etwa 3 Proz.), und es ist deshalb zu raten, diese durch Behandlung mit Natronlauge zu entfernen. Werden dann noch etwa 5–6 Proz. leichter siedende Bestandteile des Öles durch trockene Destillation oder mittels Wasserdampfes abgetrieben, so erhält man ein schwach riechendes Produkt, das z. B. auch in den abgeschlossenen, nicht ventilierbaren Maschinenräumen der U-Boote kaum durch seinen Geruch lästig fallen dürfte.

Der schwache Ölgeruch, den die abgeschlossene Luft immerhin annimmt, läßt sich durch ganz kurz (wenige Minuten) dauernden Betrieb eines kleinen Siemensschen Ozonapparates, der in die Sauerstoffleitung eingeschaltet wird, beseitigen, bzw. mildern. Auch bei Anwendung stärker riechender Öle ist eine Desodorisierung der Luft mittels Ozons leicht durchführbar. Für den Betrieb des Ozonrohres genügt ein kleiner sogenannter Meßtransformator von etwa 10 000 Volt, der seinen Niederspannungswechselstrom durch einen kleinen Einankerumformer erhält.

Durch diese Ozonbehandlung in der Luft entstandene Nebel werden in

dem zur Absorption der Atmungskohlensäure dienenden Luftfilter zurückgehalten. Eventuell kann zur Schonung dieses „Hauptfilters“ ein kurzes leicht auswechselbares „Vorfilter“ angewandt werden, das mit Natronkalk oder zerkleinerter Holzkohle beschickt ist.

11. Versuche mit Braunschweiger Liasschieferöl und Messeler Gasöl zur Beseitigung lästiger Ölgerüche aus einem abgeschlossenen Luftraum mittels ozonisiertem Sauerstoff.

Die in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen analogen Versuche zur Beseitigung lästiger Ölgerüche aus einem abgeschlossenen Luftraum mittelst ozonierten Sauerstoffs wurden von Engler und Koenig auch mit Liasschieferöl aus Schandelah in Braunschweig, Fraktion 200—300^o (sehr schwefelreich), und Messeler Gasöl (schwefelarm), durchgeführt. Ihrem freundlichst zur Verfügung gestellten Eigenbericht ist folgendes zu entnehmen.

Versuchsraum: Fachwerkhütte auf dem Dach des Chemischen Instituts, innen glatt vergipst, Fenster gut abgedichtet, dichtschießende Tür, Vorraum ebenfalls mit dichtschießender Tür. Innenraum 50 cbm Inhalt. Luftumlauf durch elektrisch ($\frac{1}{4}$ PS) angetriebenen Ventilator, der, außerhalb der Hütte angebracht, die Luft durch eine etwa 3 qdm große quadratische Öffnung aus einer Ecke in etwa 1 m über dem Boden absaugt und sie durch ein dreizölliges in Abständen von 20 cm gelochtes Rohr einbläst, das knapp unterhalb der Decke den Raum durchzieht.

Filter. Vor der Ansaugöffnung befindet sich ein 40 cm langer Kasten von quadratischem Querschnitt mit Drahtnetzzwischenwänden und abnehmbarem, dichtschießendem Deckel. Der Filterkasten ist mit Holzkohle in nußgroßen Stücken und Holzwolle beschickt. Durch Abnehmen des Deckels wird das Filter aus dem Luftumlauf ausgeschaltet.

Ozonanlage. Sie befindet sich außerhalb des Versuchsraumes. Eine selbstregulierende Bogenlampe mit Homogenkohlen, gespeist mit Gleichstrom von 110 Volt und 3—4 Ampère, bildet mit einem Kondensator von 30 MF und der Primärspule eines Boasschen Funkeninduktors einen Schwingungskreis und erzeugt elektrische Wechselströme von etwa 400—500 Perioden pro Sekunde (tönende Bogenlampe). Die Sekundärspule des Induktors ist mit den Belegungen eines Glasrohrozonisators nach Siemens-Berthelot verbunden, und die im Rohr gleichmäßig verteilte Entladung der hochgespannten Ströme ozonisiert den Sauerstoff bei mäßiger Strömungsgeschwindigkeit zu etwa 3—5 Volumprozent. Der Sauerstoff wird einer Stahlflasche entnommen, durch eine Gasuhr gemessen, durchstreicht den Ozonisator und tritt durch ein in der Wand eingegipstes Glasrohr in etwa 1,80 m Höhe über dem Boden in den Versuchsraum.

Eine kleine Probe Öl (30—50 ccm) wurde in einem flachen Quarzschälchen über freier Flamme (Weingeistlämpchen) verdampft, während der Ventilator die Raumluft im Umlauf erhielt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde war der ganze Versuchsraum mit dichtem Ölqualm erfüllt, der schon bei kurzem Aufenthalt im Raum sehr lästig wirkte.

Versuche: a) Ohne Ozon, nur mit Filter.

Bei Einschaltung des Filters war innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde der größte Teil des

Qualms beseitigt, nach einer weiteren $\frac{1}{2}$ Stunde konnte man von einer Belästigung durch den Ölgeruch kaum noch reden, wenn Messeler Gasöl verdampft worden war. Ein recht übler schwefelwasserstoffartiger Geruch verblieb nur nach Verdampfung des Schieferöles.

b) Mit Ozon, mit und ohne Filter.

Wurde ozonisierter Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von rund 20 Liter pro Stunde (entsprechend etwa 20 mg Ozon pro Minute) eingeblasen, so war nach wenigen Minuten der Geruch im Versuchsraum deutlich verändert. Zunächst erschien die Luft erfrischt, der dumpfe atembeklemmende Geruch nach Schwefel- und Stickstoffverbindungen war beseitigt. Bald aber (nach 10–15 Minuten) wurde, zumal wenn bei Beginn der Ozonzufuhr noch viel Ölqualm im Raume war, der Geruch unangenehm süßlich (er erinnert an den von Mineralöl, durch welches nach Harries' Methode Ozon durchgeleitet wurde) und erzeugte Brennen in den Augen und Kratzen in den Schleimhäuten der Atmungswege empfindlicherer Versuchspersonen. Der Geruch war von dem des Ozons völlig verschieden, dieser war nur unmittelbar an der Mündung des Einleitungsrohres wahrzunehmen. Das Ozon, dessen angewandte Menge bei unseren Versuchen 1–6 mg pro cbm Luftraum betrug, wird also anscheinend quantitativ verbraucht. Selbstverständlich muß ein Überschuß an Ozon unter allen Umständen vermieden werden. Der durch das Ozon erzeugte neue Geruch ist, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, durch Filtration schneller zu beseitigen als der ursprüngliche Ölgeruch.

Schlußfolgerung. Auf Grund dieser Versuche läßt sich sagen, daß das Ozon den unangenehmen Teil des Ölgeruches sehr schnell beseitigt, daß jedoch bei fortgesetzter Ozonzufuhr zu Luft, welche viel Ölqualm enthält, süßlich scharf riechende Oxydationsprodukte entstehen. Ozonisation allein genügt also zur Luftverbesserung nicht; die umlaufende Luft muß vielmehr dauernd filtriert werden. Da aber die Oxydationsprodukte der Riechstoffe besser vom Filter zurückgehalten werden als diese selbst, ist die Ozonisierung in Verbindung mit Filtration zweifellos empfehlenswert.

Gegenüber anderweitigen Angaben über Wert oder Unwert der Anwendung von Ozon zur Luftverbesserung (vgl. die in Weyls Handbuch der Hygiene, II. Aufl., 7. Bd., 2. Abt. 19. Lfg., S. 192 [120] 1914 angezogene Literatur) mag hervorgehoben werden, daß wir nicht die Raumluft ozonisiert, sondern ozonisierten Sauerstoff zugeführt haben. Bei Luftozonisatoren, Ozonventilatoren usw. entstehen neben Ozon immer Stickoxyde, welche die Ozonausbeute beeinträchtigen und überdies an sich gesundheitsschädlich sind. Die Wirksamkeit der Ozonisatoren läßt rasch nach, wenn die Belegungen durch Staub, Öl usw. verschmutzt werden. Durch Zersetzung von Öldämpfen im Ozonisator werden neue unangenehm riechende Öle erzeugt.

Nur eine der geschilderten analoge Anordnung kommt demnach für die Geruchverbesserung der Luft in nicht ventilierbaren abgeschlossenen Maschinenräumen, wie etwa in U-Booten in Betracht: dauernde Filtration der umlaufenden Luft und je nach Bedarf schwache Ozonisierung des zugeführten reinen Sauerstoffes.

Ein Verzeichnis der übrigen Abhandlungen über Karlsruher Untersuchungen an Schieferölen enthält das folgende Kapitel. Den Zusammenhang der hier besprochenen Arbeiten mit der gesamten einschlägigen Literatur vermittelt die Übersicht Seite 28 im ersten Kapitel.

7. Kapitel.

Untersuchungen über die deutschen Ölschiefer.

Das Studium bituminöser Schiefer wurde schon lange vor dem großen Kriege im Karlsruher Chemischen Institut von C. Engler und im Chemisch-technischen Institut von H. Bunte und ihren Mitarbeitern gepflegt. Während jedoch früher neben den deutschen hauptsächlich auch ausländische, nicht nur wissenschaftlich interessante, sondern auch technisch wertvolle Vertreter dieser Gesteine zu den Untersuchungen herangezogen wurden, lenkte sich nun das Interesse den einheimischen südwestdeutschen Posidonomyenschiefern Württembergs und Badens, sowie denen Braunschweigs zu, in der Absicht, die wissenschaftliche Grundlage für die industrielle Verwertung derselben während der Blockade zu schaffen. Während an einigen Fundstellen wohl Ausbeuten an Schieferöl von 7 und mehr Proz. festgestellt worden sind, beträgt die durchschnittliche Menge meist doch nur weniger, wie eine unübersehbare Anzahl Analysen ergeben hat. Es nimmt daher nicht wunder, wenn die deutsche Schieferschmelzindustrie den Umfang der fremdländischen nicht erreicht hat. Gibt doch beispielsweise der estländische Schiefer in der Versuchsanlage 18 Proz. Öl.

Allein diese Arbeiten förderten nicht minder unsere Kenntnis von der Natur des Bitumens. Es sei auf die jüngste Abhandlung von C. Engler und J. Tausz in der Ztschr. f. angew. Chem. **34**, 308, 1921 über die Konstitution der fossilen Organoide (u. a. auch des Bitumens der Ölschiefer) und der Beziehung ihrer Löslichkeit in organischen Solventien (Benzol usw.) unter gewöhnlichem Druck und unter Überdruck zu ihrer natürlichen Bildungsweise hingewiesen. Ein kurzer Bericht über diese Arbeit findet sich Seite 30. Bemerkenswert ist, daß fertig gebildetes Erdöl in bituminösen Gesteinen vorkommen kann, wie J. und M. Tausz gefunden haben. Bei der Vakuumdestillation eines badischen Schiefers, der bei Langenbrücken, unweit Ubstadt, erbohrt wurde, konnten leichte Benzine isoliert werden. Dieser Befund konnte bisher noch bei keinem anderen Schiefergestein festgestellt werden. (S. a. S. 34.)

Auch die Abhandlung von C. Engler über das Erdöl von Ubstadt in Baden (Petroleum **17**, 1121, 1921) und besonders auch die S. 32 wiedergegebenen Betrachtungen Englers zur Frage der Erdölbildung enthalten interessante Angaben über die mutmaßlichen Beziehungen zwischen dem Vorkommen von Ölschiefern und Erdölen. Es ist darüber außerdem Seite 34 berichtet worden.

J. Tausz hat mit Hilfe seiner neuen Methoden der Trennung und Reinigung eine große Anzahl einzelner Kohlenwasserstoffe, Phenole und Stickstoffverbindungen aus Schieferteerölen isoliert und in der Karlsruher Chemischen Gesellschaft am 14. 1. 1921 besprochen, gelegentlich eines Vortrages über bituminöse Gesteine.

Die Untersuchungsergebnisse der älteren und neueren Karlsruher Untersuchungen sind in ausführlichen Berichten verschiedenen Behörden mitgeteilt und außerdem in folgenden Arbeiten niedergelegt worden:

A. Flachs, Über das Bitumen des Reutlinger Schiefers, ein Beitrag zur Theorie der Erdölbildung. Dissertation Basel (Universität) 1902; Arbeit in Karlsruhe ausgeführt.

E. Espenhahn, Über den Torbanit von Neu-Süd-Wales, Diplomarbeit Karlsruhe 1911.

A. Bonacossa, Über die Untersuchung eines bituminösen Schiefers aus Australien, Diplomarbeit 1911.

W. Seeger, Über die Verwendung australischer Schiefer zur Gaserzeugung, Dissertation Karlsruhe 1911.

M. Kessler, Untersuchung einiger bituminösen Schiefer (aus Braunschweig und Borneo), Diplomarbeit Karlsruhe 1911.

C. Engler hat im Hdb. Das Erdöl, Bd. I, Leipzig 1913 die Bildung und Umwandlung der natürlichen Bitumina eingehend behandelt. Siehe auch Bd. II des Hdb., der die Geologie derselben ausführlich erörtert.

L. Lautenschläger und Th. Skjelkvale, Die württembergischen Posidonienschiefer, Diplomarbeit des letzteren, Karlsruhe 1915.

H. Katz, Der Braunschweiger Posidonienschiefer, Diplomarbeit Karlsruhe 1917.

A. Lüttgen, Beiträge zur Kenntnis des Bitumens des Braunschweiger Posidonienschiefers, Diplomarbeit Karlsruhe 1918.

H. Katz, Über den Braunschweiger Posidonienschiefer und seine Produkte, Dissertation Karlsruhe 1919.

K. Pfeiffer und H. Katz haben (vgl. die Dissertation des letzteren 1919) eine Übersicht über alle deutschen Vorkommen bituminöser Schiefer gegeben.

L. Lautenschläger hat Reutlinger Schieferöl insbesondere auch in therapeutischer Hinsicht untersucht.

A. Koenig und Zollinger haben Untersuchungen über Tieftemperatur-schmelzung bituminöser Stoffe angestellt. (Diplomarbeit des letzteren, Karlsruhe 1918).

J. Tausz, Neue Ansichten über die Bildung von Asphaltlagerstätten und bituminösen Schiefen. Vortrag in der Karlsruher Chemischen Gesellschaft am 18. 7. 1919. Ferner:

Über bituminöse Gesteine, Vortrag ebenda am 14. 1. 1921.

D. Landgren, Beitrag zur Genesis des Erdöls; Untersuchung von badi-schen und schwedischen Sapropelgesteinen, Diplomarbeit Karlsruhe 1921.

K. Neubronner hat seine in Gemeinschaft mit J. Tausz im chemisch-technischen Institut der Karlsruher Hochschule ausgeführten Untersuchungen in seiner Dissertation Stuttgart 1921 niedergelegt.

A. v. Antropoff, Über die estländische Schieferölindustrie, Vortrag in der Karlsruher Chemischen Gesellschaft am 4. 11. 1921. Der Öl- oder Brand-schiefer oder Kuckersit (nach dem Rittergut Kuckers, wo er zuerst entdeckt wurde) bildet mehrere sehr regelmäßig ausgebildete Schichten im silurischen Sedimentgestein von 15 bis 50 cm Mächtigkeit, die sich über einen großen Teil Estlands erstrecken. Der Abbau lohnt jedoch nur im östlichen Küsten-gebiet des Landes, wo der Kuckersit zutage tritt. Die erste Sorte, die in den Handel kommt, enthält durchschnittlich 20 Proz. Feuchtigkeit, 30 Proz. Asche und 50 Proz. Bitumen. Im Jahr 1920 wurden 46000 t Ölschiefer gewonnen. Der größte Abnehmer sind die in der Nähe gelegenen Zementwerke von Kunda & Asserin. Während bei anderer Anwendung, z. B. bei Kesselfeuerung, der hohe Aschengehalt ein sehr störender Faktor ist, fällt dieser Übelstand bei der Zementfabrikation fort. Der in Kugelmühlen gemahlene Brandschiefer wird mit Injektoren direkt in die Drehrohröfen geblasen, gibt eine ausgezeichnete Flamme und die Asche bildet einen Bestandteil des Zementes. In Reval

und Dorpat wird aus dem Ölschiefer Leuchtgas gewonnen. Besonders interessant ist eine vor einigen Monaten in Betrieb genommene, von der Firma Julius Pintsch erbaute Destillationsanlage. Sie funktioniert ausgezeichnet, im Gegensatz zu einer an einer anderen Stelle von einer englischen Firma gelieferten Anlage. Die Anlage von Pintsch ist eine Versuchsanlage der estnischen Regierung. In ihr können 9 Tonnen Ölschiefer täglich verarbeitet werden. Die Ausbeute beträgt 18 Gewichtsprozente Rohöl. Die weitere Verarbeitung und zweckmäßige Verwendung des Rohöls ist ein wichtiges aber noch ungelöstes Problem. (Eigenbericht des Vortragenden).

Eine Übersicht über die gesamte neuere Literatur der bituminösen Schiefer und die Bestrebungen zur Wiederbelebung der deutschen Schieferölindustrie findet man in den Jahresberichten L. Singers und auch in den anderen Fortschrittsberichten und Referatensammlungen, die auf Seite 28 dieser Schrift zusammengestellt sind. Ich verweise insbesondere auf Zeitschrift Petroleum 17, 8, 1921, wo eine reichhaltige Bibliographie über Ölschiefer zu finden ist.

8. Kapitel.

Über künstliche Schmieröle.

Einen breiten Raum nehmen in dieser Schrift die Berichte ein, die der Gewinnung künstlicher Schmieröle gewidmet sind. Die hier zu besprechenden Untersuchungen wurden bald nach Ausbruch des Krieges von C. Engler angeregt in dem Bestreben, Ersatz für ausländische Öle aus einheimischem Material zu schaffen. Auf Grund der reichen Erfahrungen, die sich gerade auf diesem Gebiete in den Karlsruher Laboratorien im Laufe eines Vierteljahrhunderts angesammelt hatten, konnten solche Untersuchungen rasch und erfolgreich durchgeführt werden.

1. Über die Verdickung von Mineralölen und Teerölen mit wasserfreien Metallchloriden, Chlorwasserstoff und anderen Kondensationsmitteln.

Da es am nächsten lag, dünnere Mineralöle mit Hilfe von „Katalysatoren“ in Schmieröle überzuführen, und diese Versuche auch tatsächlich schon im Herbst 1914 zu dem erwarteten Ergebnis geführt hatten, möge zunächst abgedruckt sein der von K. Pfeiffer erstattete Bericht über die von W. Steinkopf und von ihm selbst durchgeführten Versuche über die Verdickung von Mineralölen und Teerölen mit wasserfreien Metallchloriden, Chlorwasserstoff und anderen Kondensationsmitteln.

Bei diesen Versuchen hat cand. chem. Martin Bauermeister experimentell mitgearbeitet, der als kriegsfreiwilliger Unteroffizier eines Feldartillerieregiments am 1. Juli 1916 bei Fricourt einen frühen Tod fand. Wir bewahren dem immer heiteren, immer zuverlässigen jungen Kollegen ein liebes Gedenken.

Entsprechend dem praktischen Zweck der Arbeit wurden die Versuche mit einheimischen Mineralölen ausgeführt, und zwar mit einem dunklen Braunkohlen-Paraffinöl der Firma Waldau bei Osterfeld; mit gelaugten und ungelaugten Rohölen und Gasölen der Grube Messel bei Darmstadt; mit Schieferteerölen aus Eislingen in Württemberg und Heizöl (Steinkohlenteeröl)

der Chemischen Fabrik Lindenhof bei Mannheim. Als Kondensationsmittel wurden herangezogen wasserfreies Aluminiumchlorid; Aluminiumgrieß mit gasförmigem Chlorwasserstoff; wasserfreies Eisenchlorid, wasserfreies Zinkchlorid, Kalziumchlorid, Zinntetrachlorid, wasserfreier Chlorwasserstoff; ferner Kombinationen wie Aluminiumgries, Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff; Eisenpulver und Aluminiumchlorid; Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff; Naturkupfer C und Chlorwasserstoff; außerdem auch Phosphorpentoxyd; Ätzkali; geglähte Kieselgur usw. Was die Arbeitsweise anbelangt, so wurden die Öle entweder so verwendet, wie sie in den Handel kamen, oder sie wurden vorher mit Kalziumchlorid getrocknet. Die festen Kondensationsmittel wurden entweder in der Kälte oder in der Hitze zugesetzt. Der Reaktionskolben war mit Rückflußkühler und Rührwerk wie üblich versehen, die Temperatur und Versuchsdauer der beobachteten Verdickung angepaßt. Gewöhnlich wurde die Abspaltung von Wasser oder Salzsäure beobachtet. Die verdickten Öle wurden in üblicher Weise aufgearbeitet. So scheidet bekanntlich die aluminiumchloridhaltige Masse, die bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf solche Öle entsteht, beim Verrühren mit Wasser ein dickes Öl ab, das mit Salzsäure vollständig von Aluminium befreit, dann gelaugt, und mit Wasser gewaschen, darauf getrocknet und bis auf asphalthaltige Rückstände fraktioniert destilliert werden kann. Zuweilen mußten die dicken Massen mit Äther oder Benzol aufgenommen werden, um rasches und annäherungsweise quantitatives Arbeiten zu ermöglichen. Die Reaktionsprodukte können jedoch auch der Wasserdampfdestillation unterworfen werden, wodurch die Kondensationsmittel zersetzt und leichtflüchtige Anteile abgetrieben werden. Die fraktionierte Destillation wurde im Vakuum gewöhnlich bis 170° oder 240° bei 11 mm getrieben. Das Trocknen der Öle machte die üblichen großen Schwierigkeiten. Gewöhnlich wurde stundenlang mit Chlorkalzium auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die Ausgangsstoffe, die Reaktionsprodukte und Fraktionen wurden auf ihre Zähigkeit bei 20, 50 und 100° in Kapillar-Viskosimetern nach Ostwald geprüft, die für unsere Zwecke hinreichend genau in Engler-Graden geeicht waren dadurch, daß man Öle, deren Viskosität in Engler-Graden direkt ermittelt war, in ihnen auslaufen ließ.

In allen Fällen wurden größere oder kleinere Verdickungen beobachtet. Von den zahlreichen Versuchen dieser Art seien die folgenden als Beispiel gebracht:

1. 100 g der Gasölfraktion eines Schieferteeröles werden unter Rühren mit 20 g Aluminiumchlorid 12 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die leichteren Teile abgegossen, und zu der am Boden sitzenden aluminiumhaltigen Schmiere 100 g frisches Öl gegeben, wieder 12 Stunden auf 200° erhitzt und dies noch dreimal wiederholt, so daß im ganzen 500 g Gasöl verarbeitet wurden. Zum Schluß wurde der aluminiumhaltige Rest durch Behandeln mit Salzsäure zersetzt, das ganze Reaktionsprodukt mit Salzsäure, Wasser, Alkali und wieder Wasser gewaschen und die bis 240° siedenden Teile bei 11 mm Druck abdestilliert. Der hinterbleibende Rest (etwa 40 Proz. des Gasöls) besaß bei 20° 110 Engler-Grade und bei 50° 13° E, während die entsprechenden Teile des nicht mit Aluminiumchlorid behandelten Gasöls bei 50° nur 3° E zeigten.

2. Dunkles Paraffinöl (Braunkohlenteeröl) wurde in gleicher Weise verarbeitet wie das Schieferteeröl bei dem voranstehend beschriebenen Beispiel. Der über 222° (11 mm) destillierende Rückstand zeigte bei 20° 125° E, bei 50° 12° E und bei 100° $1,7^{\circ}$ E.

3. Ein Schieferteeröl von Eislingen in Württemberg ergab bei der gleichen Behandlung einen über 175° (11 mm) destillierenden Rückstand (40 Proz. des Rohöles), der bei 50° 37° E und bei 100° $2,6^{\circ}$ E besaß. Nach weiterem Abdestillieren bis 215° (13 mm) blieben noch 25 Proz. des Rohöles im Rückstand, die bei 100° 12,8 Engler-Grade zeigten.

4. Ein Schieferteeröl (Gasöl) wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure gesättigt und drei Tage stehen gelassen. Nach dem Laugen und Trocknen zeigten die über 230° (11 mm) siedenden Teile eine Viskosität von $7,2^{\circ}$ E bei 50° , die über 240° (11 mm) siedenden Teile sogar eine solche von $12,5^{\circ}$ E bei 50° , während die über 230° siedenden Teile des nicht mit Chlorwasserstoff behandelten Öles nur 3° E bei 50° hatten.

5. Ein in gleicher Weise behandeltes Gasöl eines Braunkohlenteeröles hinterließ einen über 230° (11 mm) siedenden Rückstand mit 41° E bei 50° während die entsprechenden Teile des nicht behandelten Öles $4,5^{\circ}$ E bei 50° besaßen.

6. Ein Gasöl eines Schieferteeröles wurde nach Zugabe von 2 Proz. Aluminiumchlorid unter dauerndem Durchleiten von Chlorwasserstoff 12 Stunden auf 200° erhitzt. Die über 170° (11 mm) siedenden Teile des entsprechend gereinigten Öles viskosimetrierten mit $12,5^{\circ}$ E bei 20° , während ein in gleicher Weise nur mit Aluminiumchlorid aber ohne Chlorwasserstoff behandeltes Öl nur $5,5^{\circ}$ E besaß.

7. Die über 170° (11 mm) siedenden Teile des in Beispiel 6 angegebenen Gasöles zeigten nach 14 stündigem Erhitzen mit 10 Proz. Aluminiumgrieß auf 200° unter Durchleiten von Chlorwasserstoff eine Viskosität von 20° E bei 20° .

Die über 170° (11 mm) siedenden Teile des in Beispiel 6 und 7 angegebenen Gasöls zeigten nach 14 stündigem Erhitzen mit 2 Proz. Aluminiumchlorid und 8 Proz. Aluminiumgrieß auf 200° unter Durchleiten von Chlorwasserstoff eine Viskosität von 33 Engler-Graden bei 20° .

Das Ergebnis der Versuche war also in allen Fällen die gewünschte Verdickung des Ausgangsöls. Besonders bemerkenswert waren dabei zwei Beobachtungen. Erstens, daß man dünnflüssige Mineralöle bei höherer Temperatur mit wasserfreiem Aluminiumchlorid zur Reaktion bringen und die dabei entstehenden aluminiumhaltigen Massen zur Verdickung neuer Mengen dünnflüssiger Öle verwenden kann. Zweitens die Darstellung dickflüssiger Mineralöle aus dünnflüssigen mit gasförmigem Chlorwasserstoff ohne oder mit Zugabe geeigneter Stoffe wie wasserfreiem Eisen-, Aluminium-, Zinn- oder Zinkchlorid, Aluminium, Eisen oder Kieselgur, bzw. Fullererde oder auch von Gemischen dieser Stoffe. Insbesondere erwiesen sich außer Aluminiumchlorid die wasserfreien Chloride des Zinks und des Eisens wirksam. Nur geringe Wirkung hatten Kieselgur, Fullererde, Phosphorpentoxyd, Ätzkali. Von den nach vorstehenden Methoden gewonnenen verdickten Mineralölen wurden Proben unter kurzer Schilderung ihrer Gewinnungsweisen in einer Kommission von Sachverständigen, die bald nach Ausbruch des Krieges in Berlin zusammengetreten war, vorgelegt. Die Arbeiten hatten vorwiegend technologischen Charakter und wurden abgebrochen, als die technische Durchführung anderer Verfahren, insbesondere das von Engler, Lautenschläger und Klever damals in Angriff genommene Verfahren der Verdickung von gewissen aus Steinkohlenteer gewonnenen Ölen durch Erhitzen auf höhere Temperatur unter Druck oder am Rückflußkühler sich leichter gestaltete.

Für die wissenschaftliche Erforschung der bei unseren Versuchen voll-

zogenen chemischen Vorgänge sind andere Wege als bei solchen technischen Versuchen einzuschlagen und auch bereits eingeschlagen worden. Wir denken hier vor allem an die Versuche, die Einwirkung von Stoffen wie Aluminiumchlorid auf einheitliche reine Substanzen wie Amylen, Terpene u. a. also in genauer definierten Systemen zu untersuchen, worüber bereits in Engler-Höfers Handbuch „Das Erdöl“ im Band I berichtet ist. S. a. W. Steinkopf und M. Freund, über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Terpentinöl. (Ber. d. D. Chem. Ges. **47**, 411, 1914).

So zahlreich auch alle diese älteren Arbeiten sind, so sind wir doch weit davon entfernt, die Umsetzungen der einfachsten organischen Verbindungen, der Kohlenwasserstoffe, unter der Einwirkung erhöhter Temperatur und solchen Kontaktsubstanzen wie Aluminiumchlorid völlig zu übersehen. Der Chemismus der beobachteten Verdickungen ist bekanntlich ein ungemein verwickelter Vorgang. Aufbau- und Abbaureaktionen, Umlagerungen (Isomerisationen), Wasserstoffwanderung spielen sicherlich dabei eine große Rolle.

Es wird hierbei gewöhnlich im Hinblick auf die Änderung der Viskosität und des spezifischen Gewichtes zunächst an Polymerisationsvorgänge gedacht. Euthymorphe Polymerisation, die ohne Zwischenprodukte von einfacheren Ausgangsstoffen zu hochmolekularen, unlöslichen Endprodukten führt, ist dabei nicht zu beobachten. Es ist nur die mesomorphe Polymerisation in Betracht zu ziehen, wie Kronstein die Vorgänge nennt, die über lösliche Zwischenprodukte erst zu den Polymerisationsprodukten führen soll. Bekanntlich sollen diese Zwischenprodukte zuweilen im Ausgangsmaterial koloidal gelöst die dickflüssige Konsistenz polymerisierender Stoffe verursachen. Wollte man aber unter Ausschluß aller Reaktionen wie Kondensationen, Addition und Anlagerung heterogener Moleküle im strengen Sinne Kronsteins unter Polymerisation nur diejenigen Vorgänge verstehen, die wie die Bildung von Cyamelid aus Cyansäure zu festen, amorphen, unlöslichen Körpern führen, so dürfte bei der Umwandlung von dünneren Mineralölen in dickflüssigere mit Hilfe von Stoffen, wie wir sie angewendet haben, überhaupt nicht von Polymerisation gesprochen werden, weil solche im Kronsteinschen Sinne echten Polymerisationsprodukte dabei gar nicht entstehen. Im übrigen läßt sich die Frage, wie weit die Bildung polymerer Moleküle an den beobachteten Verdickungen beteiligt ist, nur beim Studium einfacherer Verhältnisse mit einheitlichem Ausgangsmaterial von genau bekannter Konstitution entscheiden. Über Selbstpolymerisation bei Mineralölen s. Engler, Ber. d. D. Chem. Ges. **30**, 2358, 1897.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse hinsichtlich der Rolle, welche Molekülverbindungen aus den Bestandteilen der Mineralöle und der zugesetzten Kontaktsubstanzen, wie Aluminiumchlorid usw. als Zwischenprodukte bei der Verdickung spielen. Ob sich Molekülverbindungen im Sinne Paul Pfeiffers*) unter den von uns gewählten Bedingungen bilden, darüber weiß man noch garnichts. Während solche Molekülverbindungen bei Aminen, Chloriden usw. bereits gut studiert sind, insbesondere gelegentlich der Erforschung der Friedel-Craftsschen Reaktion, sind wir über die Verhältnisse bei den Kohlenwasserstoffen nicht unterrichtet. Es liegen in der Literatur nur wenige Notizen vor,

*) Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1921, erscheint demnächst bei Ferd. Encke. Herr Professor Paul Pfeiffer hat mir freundlicherweise bereits Einblick in das uns hier interessierende Kapitel der katalytischen Reaktionen seines Werkes gegeben, wofür ich ihm auch hier verbindlich danke. Karl Pfeiffer.

die auf die Existenz von Molekülverbindungen aus Kohlenwasserstoffen mit AlCl_3 hinweisen, worüber demnächst ausführlich berichtet werden soll.

Häufig schreibt man den hier verwendeten Kontaktsubstanzen katalytische Wirkung zu. Wir haben davon abgesehen, in diesem Zusammenhang von AlCl_3 , HCl usw. als Katalysatoren zu sprechen, weil dabei der Nachweis für eine katalytische Wirkung dieser Stoffe im Sinne Ostwalds und Bredigs*) nicht erbracht ist, und wohl auch kaum erbracht werden kann. Möglich, daß sich in einfacheren Fällen mit reinem, einheitlichen Ausgangsmaterial eine echte katalytische Wirkung der zugefügten Mittel (AlCl_3 usw.) oder der primär entstehenden AlCl_3 -haltigen Massen nachweisen läßt, wie es bei der Friedel-Craftsschen Reaktion gelungen ist. Wahrscheinlicher ist aber die Annahme, daß an der Verdickung hauptsächlich Kondensationsvorgänge beteiligt sind, deren katalytische Beschleunigung durch die zugesetzten Mittel nicht in Abrede gestellt werden soll. Es sind Kondensationen unter Bildung kolloidal gelöster Produkte in ganz dem gleichen Sinne wie es H. W. Klever in so überzeugender Weise bei seinen Versuchen dargetan hat, die höchstwahrscheinlich auch bei obigen Versuchen die Verdickung hervorgerufen haben. Es lassen sich die Ergebnisse der Kleverschen Studien, die Seite 72 ausführlicher dargelegt sind, ohne weiteres auf diese Materialien übertragen, zumal die beiderseitigen Versuchsbedingungen diese Erklärungsweise durchaus zulassen.

2. Über Schmieröle aus Steinkohlenteerölen durch Erhitzung mit oder ohne Druck.

Wissenschaftlich wie praktisch bedeutsame Ergebnisse zeitigten die Bemühungen, Verdickungen dünnerer Öle durch Druckerhitzung herbeizuführen. Diese Versuche wurden zunächst auf Veranlassung C. Englers im Chemischen Institut von L. Lautenschläger begonnen, später auf Anregung Englers auf das tatkräftigste von H. W. Klever aufgegriffen und von ihm mit Steinkohlenteerölen zunächst noch unter Mitarbeit L. Lautenschlägers, später mit anderen Mitarbeitern einem glücklichen Ende zugeführt.

Wir besprechen zunächst die von völlig befriedigendem Erfolg begleiteten Versuche der Gewinnung von Schmierölen, die u. a. für den Eisenbahnbetrieb sich als brauchbar erwiesen haben, durch Verdickung der Teeröle bzw. einzelner Teile derselben auf dem Wege künstlicher Verdickung durch Druckerhitzung im Autoklaven oder in einer andern geeigneten Weise bei genügend hoher Temperatur, z. B. am Rückflußkühler, auch durch ganz langsame Destillation unter Luftabschluß oder doch ohne nennenswerten Luftzutritt.

Die Einzelheiten dieser umfangreichen Arbeiten sind in folgenden Abhandlungen niedergelegt:

H. W. Klever, Über Versuche zur Aufklärung von Teerbestandteilen und ihrer technischen Verwendung. Habilitationsschrift Karlsruhe, 1920.

H. W. Klever und A. Eisenhut, Versuche zur Aufklärung der bei der Verdickung von Anthrazenölen durch längere Erhitzung unter Druck oder am aufrechten Kühler auftretenden Reaktionen. Dissertation des letzteren, Karlsruhe 1919 (s. S. 72).

H. W. Klever und R. Bilfinger, Versuche zur Aufklärung der bei der Verdickung von Teerfettölen durch längere Erhitzung unter Druck oder am

*) Siehe Artikel „Katalyse“ in Ullmanns Enzykl. der Techn. Chem. Bd. IV, 1919, S. 670.

aufrechten Kühler auftretenden Reaktionen. Diplomarbeit des letzteren, Karlsruhe 1919.

Auch hat H. W. Klever in den beiden Sitzungen der Karlsruher Chemischen Gesellschaft vom 21. 11. 1919 und 5. 12. 1919 seine Ansichten und Versuchsergebnisse über die Verdickung von Teerölen und die sich dabei abspielenden Reaktionen vorgetragen. Er besprach den Chemismus der Polymerisation und Depolymerisation, die Theorien der Erdöl- und Bitumenbildung, worüber ich auch auf Engler-Höfers Handbuch „Das Erdöl“, Bd. I und II, verweise. Sein weiterer Vortrag, ebenda, am 29. 4. 1921, war den hochmolekularen Teerphenolen gewidmet.

Die wichtigsten Ergebnisse seiner Arbeiten hat Klever außerdem in einer Reihe von Patentschriften niedergelegt, über die wir in folgendem, soweit sie Verfahren zur Herstellung von Schmierölen aus Steinkohlenteerölen betreffen, berichten. Dabei verdienen die Ausführungen über die Aufklärung der Verdickungsvorgänge die größte Beachtung.

Das grundlegende Patent von Helmut W. Klever, Karlsruhe i. B., D.R.P. 301774, Kl. 23c vom 2. 2. 1915, wurde am 5. 11. 1921 ausgegeben (Chem. Zentralbl. 1920, II, 214). Dieses Verfahren zur Herstellung von Schmierölen aus Steinkohlenteerölen ist dadurch gekennzeichnet, daß man die letzteren gegebenenfalls unter Zusatz von Katalysatoren auf Temperaturen von etwa 250—350° unter Druck erhitzt.

Es ist bekannt, daß die Steinkohlenteeröle an sich minderwertige Schmieröle sind. Z. B. sagt Großmann in „Die Schmiermittel“, 2. Aufl., 1909, S. 10 und 11, die in den fünfziger Jahren des vorigen Jahrhunderts als Eisenbahnachsenöle versuchten Steinkohlenteeröle (damals „Mineralöle“ genannt) hätten Mängel gezeigt, die teilweise in ungenügender Viskosität dieser Öle begründet waren. Die Fabrikanten haben nach Großmann damals durch sorgfältiges Raffinieren und durch Zusätze von fetten Ölen die Teeröle zu verbessern gesucht. Indessen wurden die Öle in den sechziger Jahren von den eigentlichen Petroleummineralölen wegen deren überlegenen Eigenschaften rasch verdrängt.

Die mangelhaften Schmiereigenschaften der Teeröle beruhen einerseits auf ihrer verhältnismäßig geringen Viskosität, anderseits auf ihrer schlechten Adhäsion an Metallflächen.

Es gelingt nun nach dem vorliegenden Verfahren, die Viskosität der Teeröle so zu steigern, daß erstere Eigenschaft aufgehoben, und die mangelnde Adhäsion durch Wirkung von erhöhter Zähigkeit ausgeglichen wird.

Es wurde nämlich gefunden, daß man die Viskosität der Teeröle durch Druckerhitzung bei Temperaturen von etwa 250° bis 350° außerordentlich steigern und die Teeröle dadurch in wertvolle Druckschmieröle umwandeln kann. Die Viskositätssteigerung wird hauptsächlich veranlaßt durch Kondensation von hochmolekularen Basen oder Phenolen, insbesondere der ersteren, und in geringerem Maße durch Kondensation und Polymerisation der neutralen Bestandteile, z. B. der Kohlenwasserstoffe. Bei der Kondensation der Basen und Phenole werden während der Druckerhitzung verhältnismäßig beträchtliche Mengen Ammoniak und Wasser abgespalten. Als Katalysatoren sind in der Patentschrift angeführt: Floridaerde, Kieselgur, Kaolin, Aluminiumoxyd, Quarzpulver, Aluminium-, Zink-, Eisen- und Kadmiumchlorid und Kupferchlorür. Um Öle mit tiefem Kältepunkt zu erhalten, entfernt man aus den Ausgangsölen die in der Kälte leicht auskristallisierenden Produkte durch

Abdestillieren der die ausfallenden Produkte enthaltenden Fraktionen oder durch längeres Lagern bei herabgesetzter Temperatur und nachheriges Absaugen oder Zentrifugieren.

Versuche zur Aufklärung der Befunde Klevers waren Gegenstand der schon genannten Dissertation A. Eisenhut. Die bei der Erhitzung der Steinkohlenteeröle entstehenden Viskositätsträger besitzen kolloiden, äußerlich asphaltartigen Charakter und lassen sich aus Lösungen der Schmieröle ausflocken. In von Phenolen und Basen befreiten Steinkohlenteerölen bilden sie sich nicht, wohl aber aus den isolierten Phenolen oder Basen, wenn diese für sich erhitzt werden. In allen Fällen üben die Viskositätsträger stark verdickende Wirkungen auch auf nicht erhitzte Teeröle aus. Schon Zusätze von 4 Proz. eines aus Basen des Anthracenöles unter Druckerhitzung hergestellten und durch Ausflockung isolierten Viskositätsträgers vermochte die Viskosität eines nicht erhitzten Anthracenöles von $2,9^{\circ} \text{E} (+50^{\circ})$ auf $4,01^{\circ} \text{E} (+50^{\circ})$ zu erhöhen. Näher untersucht wurde die unter H_2O -Abspaltung verlaufende Bildung der Viskositätsträger aus den balsamartig zähen, harzigen der Durchschnitsbruttoformel eines tetrahydrierten Anthrols entsprechenden Phenolen des Anthracenöles. Es wurde festgestellt, daß diese Phenole zwar einwertig sind, aber nicht die partiell hydrierten Homologen der Naphthole, Anthrole usw. vorstellen, sondern daß sie andere Struktur besitzen müssen. Die Versuche, aus synthetisch darstellbaren Phenolen, z. B. dem α -Anthrol durch Erhitzung unter H_2O -Abspaltung zu kolloiden Viskositätsträgern zu kommen, brachten ein durchaus positives Resultat. Die Ähnlichkeit im Verhalten der Phenole des Anthracenöles mit α -Anthrol ist also sicher vorhanden. Leider reichte die zur Verfügung stehende Menge an α -Anthrol nicht aus, um der Reaktion nachzugehen. So wurde das leichter zugängliche ar-Tetrahydro- α -Naphthol als Ausgangsmaterial gewählt. Hier wurde insofern ein Ergebnis erzielt, als bei der Druckerhitzung dieses Körpers unter H_2O -Abspaltung als balsamartig zähe Flüssigkeit der Viskosität $15,0^{\circ} \text{E} (+50^{\circ})$ der dimolekulare Äther des Tetrahydronaphtols erhalten wurde. Die Bildung dieses Äthers bei der Druckerhitzung und seine Eigenschaften als zähflüssiges Schmieröl legen die Auffassung nahe, daß bei der Entstehung der Viskositätsträger aus höhermolekularen Phenolen bei der Erhitzung zunächst die Phenoläther entstehen, und daß diese sich unter Polymerisierung in Viskositätsträger umwandeln. So wird in der Dissertation Eisenhut wenigstens teilweise ein Einblick in die während der Verdickung der Teeröle auftretenden Reaktionen getan. Die Isolierung und künstliche Darstellung von Viskositätsträgern aus einem durch Hitzebehandlung verdickten, dem Bitumen entstammenden Schmieröl und ihre Herleitung aus bestimmten Körpergruppen (Phenolen und Basen) ist hier zum ersten Male ausgeführt worden. Diese Untersuchungen wurden von H. W. Klever auf Teeröle anderer Herkunft (Braunkohle, Holz) ausgedehnt und im Prinzip ein ähnlicher Vorgang für die Verdickung beobachtet, wie bei Steinkohlenteerölen.

In der angeführten Patentschrift ist folgendes Beispiel angegeben: Man erhitzt z. B. Fettöl der Viskosität etwa $19^{\circ} \text{E} (+20^{\circ})$ und des Kältepunktes von etwa -7° , 1 bis 4 Tage, bei Temperaturen von etwa 250° bis 350° unter Druck. Bei etwa 350° und etwa 24 stündigem Erhitzen erhält man in quantitativer Ausbeute ein Schmieröl von etwa $55^{\circ} \text{E} (+20^{\circ})$ und etwa $4,5^{\circ}$ bis $4,7^{\circ} \text{E} (+50^{\circ})$ mit einem unveränderten Kältepunkt. Da die chemische Zusammensetzung derartiger Teeröle je nach der Herkunft wechselt, muß nach

dem gewollten Grade der Verdickung die anzuwendende Temperatur und Reaktionsdauer durch einige Vorversuche festgestellt werden.

Im allgemeinen wird durch die angegebene Behandlung der Kältepunkt der Endprodukte gegenüber demjenigen des Ausgangsöles nur in unwesentlichem Maße beeinflusst. Für gewöhnlich treten kristallinische Ausscheidungen in den behandelten Ölen in geringerem Maße auf als in den Ausgangsölen.

Will man zu Ölen mit sehr tiefem Kältepunkte gelangen, so entfernt man am besten aus den Ausgangsölen die in der Kälte leichter auskristallisierenden Produkte durch Abdestillieren der die ausfallenden Produkte enthaltenden Fraktionen oder durch längeres Lagern bei herabgesetzter Temperatur und nachheriges Absaugen oder Zentrifugieren, Operationen, die man auch mit den eingedickten Ölen vornehmen kann.

Man kann während der Druckerhitzung Katalysatoren, wie Floridaerde, Kieselgur, Kaolin, Aluminiumoxyd, Quarzpulver, Aluminium-, Zink-, Eisen- und Kadmiumchlorid, Kupferchlorür und ähnliche Körper, z. B. in Mengen von etwa 1 bis 2 Proz. zusetzen.

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Öle eignen sich für alle Schmierzwecke, insbesondere für Druckschmierung.

Dieses grundlegende Verfahren wurde in verschiedener Richtung abgeändert und ausgebaut. Zunächst in dem D.R.P. 301775, Kl. 23c vom 19. 2. 1915, ausg. 4. 11. 1919; Zus.-Pat. zu Nr. 301744; Chem. Zentralbl. **1920**, II, 418. Dieses Verfahren zur Herstellung von Schmierölen aus Steinkohlenteerölen ist 1. dadurch gekennzeichnet, daß man die Druckerhitzung der Steinkohlenteeröle bei Temperaturen von über 350 bis 400° vornimmt, und 2. dadurch, daß man die Erhitzung der Steinkohlenteeröle statt unter Druck unter Ermöglichung eines Rückflusses der kondensierten Dämpfe ohne Druck, am besten unter Luftausschluß oder in einer indifferenten Gasatmosphäre vornimmt; 3. ist geschützt die Verwendung der nach dem Verfahren des Hauptpatentes 301774 oder den Ansprüchen 1 und 2 erhältlichen hochviskosen Teeröle als Verdickungsmittel für das unveränderte Ausgangsöl oder andere dünnflüssigere Teeröle, wodurch die Viskosität der letzteren ebenfalls wesentlich erhöht wird.

So erhält man z. B. aus Fettöl der Viskosität, etwa 10° E (+ 20°), nach 24 stündiger Druckerhitzung bei etwa 370 bis 380° in fast quantitativer Ausbeute ein sehr zähes Öl, das bei + 50° die Viskosität von etwa 30 bis 40° E besitzt. Aus einem Fettöl der Viskosität, etwa 17° E (+ 20°), wurde bei gleicher Behandlung ein Schmieröl der Viskosität, etwa 10 bis 15° E bei + 50° erhalten. Geht man mit der Druckbehandlung auf noch höhere Temperatur, so kann man die Reaktionszeit erheblich abkürzen, und kommt z. B. bei Anwendung der genannten Ausgangsstoffe bei etwa 400° innerhalb 7 bis 10 Stunden zu einer konsistenten, harzartig zähen Masse. Es hat sich gezeigt, daß diese höher viskosen Produkte in den Ausgangsölen und überhaupt niedriger viskosen Teerölen in allen Verhältnissen löslich sind. Es wurde weiterhin gefunden, daß man die Druckerhitzung in besonderen Fällen durch Kochen im offenen Gefäße unter Ermöglichung eines Rückflusses der kondensierten Dämpfe ersetzen kann. Dies ist dann möglich, wenn die Druckerhitzung in dem Siedebereich des angewandten Teeröles vorgenommen wird. In diesem Falle kann man den Druck entbehren und z. B. bei gelindem Sieden in der Destillierblase so lange auf der gewünschten Temperatur halten, bis der beabsichtigte Eindickungseffekt erreicht ist. Den Kochprozeß nimmt man am besten unter

Ausschluß von Luft oder in einer indifferenten Gasatmosphäre vor. Die während des Kochens sich abspielenden Reaktionen sind dieselben, wie bei der Druckerhitzung. Auch hier verlaufen sie unter Kondensation von Basen und Phenolen, insbesondere der ersteren, und in geringerem Maße unter Kondensation und Polymerisation der neutralen Bestandteile, z. B. der Kohlenwasserstoffe. Die Kondensation der Basen und Phenole ist aus der während des Kochens vor sich gehenden Ammoniak- und Wasserabspaltung ersichtlich. Durch den Kochprozeß wird auf diese Weise das Verfahren des Hauptpatents wesentlich verbilligt. Denn die Beschaffung der Druckanlage fällt fort, und das Sieden kann gegebenenfalls in der Destillierblase vorgenommen werden. Für das Verfahren können Katalysatoren, wie Eisen-, Kupfer- und andre Metallpulver, zugesetzt werden. Der Effekt der Eindickung wird gewöhnlich noch dadurch verbessert. Die nach den beschriebenen Verfahren erhältlichen Öle werden, wie die des Hauptpatents, für Schmierzwecke, besonders für Druckschmierung verwendet. Beispiele:

1. Man erhitzt 98 bis 99 kg entwässertes Fettöl (Anthrazenöl II) der Viskosität, etwa 19° E ($+20^{\circ}$), mit 2 bis 1 kg Eisenpulver im Autoklaven etwa 24 Stunden auf etwa 370 bis 380° . Man erhält ein hochviskoses Öl, das bei 50° eine Viskosität von etwa 30 bis 40° E hat.

2. Man löst 75 kg des Endproduktes von Beispiel 1 und 25 kg Anthrazenöl I, aus dem die Naphthalinfraktion entfernt ist, und erhält ein Öl der Viskosität, etwa 80° E ($+20^{\circ}$) und etwa $7,5^{\circ}$ E ($+50^{\circ}$).

3. Man erhitzt 98 bis 99 kg entwässertes Fettöl der Viskosität, etwa 17° E ($+20^{\circ}$), im Autoklaven mit etwa 1 bis 2 kg Eisenpulver etwa 24 Stunden bei etwa 370 bis 380° . Man erhält ein hochviskoses Öl, das bei 50° eine Viskosität von etwa 10 bis 15° E besitzt.

4. Man löst 66 kg des Endproduktes von Beispiel 3 und 34 kg Fettöl der Viskosität, etwa 17° E ($+20^{\circ}$). Es resultiert ein Öl von etwa 55 bis 60° E ($+20^{\circ}$). Das so erhaltene Öl ist billiger dargestellt als das in der Viskosität entsprechende Öl des Beispiels des Hauptpatents.

5. Man erhitzt 100 kg Fettöl der Viskosität, etwa 19° E, etwa 7 bis 10 Stunden auf etwa 400° unter Druck. Man erhält eine harzartige zähe Masse die zu etwa gleichen Teilen in Anthrazenöl I, aus dem die Naphthalinfraktion entfernt ist, gelöst wird, und nun ein Öl der Viskosität, etwa 90 bis 100° E ($+20^{\circ}$), liefert. Das Öl ist in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform klar, in Benzol oder Xylol nur teilweise löslich.

6. Man kocht 98 bis 99 kg entwässertes Fettöl der Viskosität, etwa 35° E ($+20^{\circ}$) und des Siedepunktes von etwa 340° (gemessen in der Flüssigkeit), bei Gegenwart von 1 bis 2 kg Eisenpulver 24 Stunden bei Luftausschluß unter Kondensation und Rückfluß der verdampfenden Anteile. Der Siedepunkt der Flüssigkeit steigt von 340 auf 350° . Man erhält in beinahe quantitativer Ausbeute ein Öl, das bei $+20^{\circ}$ die Viskosität, etwa 80° E, besitzt.

7. Man kocht 98 bis 99 kg entwässertes Fettöl der Viskosität, etwa 19° E ($+20^{\circ}$), mit 2 bis 1 kg Eisenpulver bei Luftausschluß 24 Stunden am Rückflußkühler. Der Siedepunkt der Flüssigkeit liegt zu Beginn des Kochens bei etwa 315° und steigt während der Reaktion auf etwa 325° . Man erhält in beinahe quantitativer Ausbeute ein Öl, das bei $+20^{\circ}$ die Viskosität von etwa 40 bis 45° E hat. Verlängert man das Kochen von 24 auf 48 Stunden, so erhält man ein Öl, das bei $+20^{\circ}$ die Viskosität von etwa 50 bis 60° E und bei $+50^{\circ}$ die Viskosität von etwa $4,5$ bis 5° E hat. Das unter diesen Be-

dingungen gewonnene Öl ist heller als die nach den vorhergehenden Beispielen erhaltenen. Es ist in Benzol oder Xylol klar und in Mineralöl mit schwachem Schein löslich.

Das Verfahren des D.R.P. 301776 (Kl. 23 c v. 27. 3. 1915 ausg. 24. 10. 1919; Zus.-Pat. zu Nr. 301774; Chem.-Zentralbl. 1920, II., 214) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die oben geschilderten Verfahren unter Zutritt von geringen Sauerstoff- oder Luftmengen ausführt, und enthält noch eine Ausführungsform des Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus Steinkohlenteerpech erhaltenen Pechöle dem Verfahren unterwirft.

Klever hat nämlich bei weiteren Versuchen gefunden, daß eine katalytische Beschleunigung des bei dieser Reaktion eintretenden Polymerisationsvorgangs durch die Anwesenheit von geringen Mengen Sauerstoff oder Luft auch bei den vorliegenden Kondensations- und Polymerisationsreaktionen der Steinkohlenteeröle in ähnlicher Weise erreicht wird, wie es zum Beispiel von A. Kronstein vor einigen Jahren bei chinesischem Holzöl (Ber. d. D. Chem. Ges. 49, 732, 1916) beobachtet und ausgesprochen worden ist. Dabei brauchte die Sauerstoffaufnahme durch das Holzöl nur so gering zu sein, daß seine Elementarzusammensetzung sich nicht wesentlich änderte. Es war aber im vorliegenden Falle überraschend, daß die nebeneinander unter Ammoniak- und Wasserabspaltung verlaufenden Kondensationsreaktionen einerseits und die Polymerisationsreaktionen andererseits, die gemeinsam die Verdickung der Steinkohlenteeröle bedingen, ebenfalls durch Zufuhr geringer Mengen Sauerstoff (z. B. Luft) beschleunigt und verstärkt werden. Der Sauerstoffzutritt muß dabei natürlich in solchen Grenzen gehalten werden, daß keine wesentliche Oxydation und dadurch bedingte Pech- oder Asphaltbildung bewirkt wird. Diese Grenze der zur Reaktionsbeschleunigung notwendigen Sauerstoffmenge ist natürlich je nach Zusammensetzung und Ursprung der angewandten Teeröle verschieden, kann aber für jeden einzelnen Fall leicht durch einige Vorversuche festgestellt werden. Außer den im Hauptpatent 301774 und dem Zusatzpatent 301775 angeführten Katalysatoren, so z. B. Metallpulver, wie Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Aluminium-, Zink-, Blei-, Kupfer- und andere Metallpulver, können für das vorliegende Verfahren vorteilhaft auch die Oxydverbindungen der Metalle verwendet werden. Die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Öle können, wie die gemäß den Verfahren des Hauptpatents und des Zusatzpatents 301775 erhaltenen, für Schmierzwecke Verwendung finden. Beispiel:

Man kocht 98 bis 99 kg Fettöl (Anthrazenöl II) mit 2 bis 1 kg Eisen- oder Eisenoxypulver etwa 24 Stunden im offenem Gefäße unter Ermöglichung eines Rückflusses der sich verdichtenden Dämpfe, wozu gegebenenfalls die Wand einer Destillierretorte ausreicht. Je nach der Natur des angewendeten Öles läßt man eine bestimmte Zeit, die durch Vorversuche festgestellt wurde, Luft zu dem siedenden Öle Zutreten. Je tiefer der Siedepunkt der Flüssigkeit liegt, um so länger darf im allgemeinen die Luft mit dem Öle in Berührung sein, ohne daß sich pechartige, in Benzol oder Xylol unlösliche Produkte bilden. Die Viskosität des mit Luft behandelten Endserzeugnisses liegt erheblich höher als diejenige eines (z. B. mit Ventil) unter Luftausschluß gekochten Öles. Bei Anwendung eines Fettöles mit einem Siedepunkte zwischen etwa 315 bis 325° (gemessen in der Flüssigkeit) und der Viskosität von etwa 19° E bei +20° C wurde bei Luftabschluß eine Viskosität von etwa 40 bis 45° E (+20° C), dagegen bei mäßigem Luftzutritt,

der durch einen Flüssigkeitsabschluß lediglich zum Ausgleich der Luftdruckdifferenz innerhalb und außerhalb des Kessels erreicht wurde, eine Viskosität von 50 bis 55° E (+ 20° C) erhalten.

Das Verfahren eignet sich auch insbesondere zur Überführung der sogenannten Pechöle in Schmieröle. Solche Pechöle, die durch weitergehende Destillation des Teeres aus den Anteilen des eigentlichen Steinkohlenteerpechs gewonnen werden, besitzen durchweg einen sehr hohen Erstarrungspunkt, der durch die neue Behandlungsweise herabgesetzt wird, so daß auch aus den Pechölen Schmieröle mit bedeutend günstigerem Kältepunkt und gleichzeitig höherer Viskosität erhalten werden. Beispiel:

98 bis 99 kg Pechöl (Viskosität von 4,4 Englereinheiten, gemessen bei + 50° C), das durch Destillation aus Weichpech erhalten wurde, und bei gewöhnlicher Temperatur größtenteils erstarrt ist, werden mit 2 bis 1 kg Eisenpulver 24 Stunden bei 350° im Druckkessel oder im offenen Gefäße unter Rückfluß in indifferenten Gasatmosphäre (z. B. Wasserstoffatmosphäre) erhitzt. Man erhält ein Öl, das bei gewöhnlicher Temperatur nur Spuren von kristallinen Ausscheidungen enthält, von denen es leicht getrennt werden kann. Es besitzt eine Viskosität von etwa 13° E (+ 50°).

Das D.R.P. 301777 (Kl. 23c v. 8. 4. 1915, ausg. 7. 11. 1919. Zus.-Pat. zu Nr. 301774, Chem. Zentralbl. **1920**, II, 419) ist gekennzeichnet durch den Zusatz von Basen oder Phenolen oder von beiden zugleich zu den verwendeten Steinkohlenteerölen. Es enthält noch ein Verfahren zur Herstellung von Schmierölen gemäß diesem Anspruch und dem Hauptpatent 301774, sowie den Zusatzpatenten 301775 und 301776, dadurch gekennzeichnet, daß man die Basen oder Phenole oder deren Gemische in der in jenen Patenten beschriebenen Weise zunächst für sich erhitzt und die so erhaltenen zähen Produkte alsdann entweder nicht eingedickten oder eingedickten Steinkohlenteer- oder Pechölen zusetzt.

Bei den Versuchen darüber, welchen Bestandteilen der Teeröle und Pechöle bei der Ausführung der genannten Verfahren die Hauptrolle als Eindickungsfaktoren zukommt, wurde, wie schon erwähnt, ermittelt, daß in den Teerölen und Pechölen vor allem die Basen und die Phenole und in zweiter Linie erst die neutralen Körper wirksam sind. Wird nämlich ein Fettöl einer Viskosität von etwa 19 Engler-Einheiten bei + 20° C

1. für sich,
2. von Basen und Phenolen befreit,
3. mit einem Gehalte von etwa 5 bis 6 Proz. der Phenole (ohne Basen),
4. mit einem Gehalte von etwa 5 bis 6 Proz. der Basen (ohne Phenole),

bei Luftausschluß und bei Gegenwart von 2 Proz. Eisenpulver, 24 Stunden und 48 Stunden unter Rückfluß der sich verdichtenden Dämpfe gekocht, so ergibt sich folgendes:

Angewandte Öle:

1. Fettöl vom Siedepunkte etwa 315 bis 325° (gemessen in der Flüssigkeit).
2. Dasselbe Fettöl von Phenolen und Basen befreit.
3. Dasselbe Fettöl von Basen befreit; enthält etwa 5 bis 6 Proz. Phenole
4. Dasselbe Fettöl von Phenolen befreit; enthält etwa 5 bis 6 Proz. Basen.

Viskositäten:

- A. Viskosität bei $+20^{\circ}\text{C}$ vor der Behandlung,
 B. Viskosität bei $+20^{\circ}\text{C}$ nach 24 Stunden Rückflußkochens,
 C. Viskosität bei $+20^{\circ}\text{C}$ nach 48 Stunden Rückflußkochens.

| | A. | B. | C. |
|----------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Fettöl 1 | etwa 19°E . | etwa 40°E . | etwa 50°E . |
| " 2 | " 8°E . | " 14°E . | " 23°E . |
| " 3 | " 9°E . | " 16°E . | " 25°E . |
| " 4 | " 11°E . | " 32°E . | " 50°E . |

Die Aufstellung beweist, daß nur basen- oder phenolhaltige Steinkohlenteeröle nach der längeren Erhitzung gemäß den vorliegenden Verfahren die volle Eindickungswirkung liefern. Auf diesen Grundlagen fußend wurde nun gefunden, daß man, um die Wirkung der vorliegenden Verfahren unter allen Umständen sicherzustellen, ja, um sie noch zu erhöhen, und um etwaige Versager auszuschließen, basen- oder phenolhaltige oder basen- und phenolhaltige Steinkohlenteeröle diesen Verfahren unterwirft. Insbesondere werden bei dieser besonderen Ausgestaltung der Verfahren nicht nur Öle mit besonders hoher Viskosität, sondern auch mit tieferem Erstarrungspunkte und mit weniger Neigung zur Ausscheidung von kristallinen Erzeugnissen etwas oberhalb des Erstarrungspunktes erhalten.

Mit einem Fettöl der Viskosität von etwa 16°E bei $+20^{\circ}$, dessen Viskosität sich bei Luftausschluß unter Rückflußerhitzung bei Gegenwart von 2 Proz. Eisenpulver nur in mäßiger Weise erhöhte, wurden, wenn es erhöhte Prozentsätze von Basen und Phenolen enthielt, beispielsweise folgende Ergebnisse erzielt:

Angewandte Öle:

1. Fettöl vom Siedepunkte etwa 315 bis 325° (gemessen in der Flüssigkeit).
2. Dasselbe Fettöl mit einem Gehalte von etwa 7 Proz. hochmolekularen Phenolen und etwa 6 Proz. hochmolekularen Basen.
3. Dasselbe Fettöl mit einem Gehalte von etwa 5 Proz. hochmolekularen Phenolen und etwa 8 Proz. hochmolekularen Basen.

Viskositäten:

- A. Viskosität bei $+20^{\circ}$ vor der Behandlung,
 B. Viskosität bei $+20^{\circ}$ nach 24 Stunden Rückflußkochens,
 C. Viskosität bei $+20^{\circ}$ nach 48 Stunden Rückflußkochens.

| | A. | B. | C. |
|----------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Fettöl 1 | etwa 16°E . | etwa 26°E . | etwa 38°E . |
| " 2 | " $16,5^{\circ}\text{E}$. | " 31 bis 33°E . | " 42 bis 45°E . |
| " 3 | " $17,5^{\circ}\text{E}$. | " 33 " 35°E . | " 50 " 55°E . |

Auch z. B. mit Diphenylamin oder mit sonstigen Basen oder Phenolen nach dem Fachmann naheliegenden Verfahren angereicherte Steinkohlenteeröle liefern den Eindickungseffekt der vorliegenden Verfahren in erhöhtem Maße. Man kann auch nach bekannten Verfahren abgeschiedene Phenole und Basen für sich oder in Mischung nach dem vorliegenden oder den im Hauptpatent und den genannten Zusatzpatenten beschriebenen Verfahren eindicken und sie dann noch nicht eingedickten oder schon eingedickten Steinkohlenteerölen

oder Pechölen zusetzen. In diesem Falle wird die Wirtschaftlichkeit der vorliegenden Verfahren sowie die des im Anspruch 2 des Zusatzpatents 301775 beschriebenen Verfahrens erheblich verbessert, denn ein verhältnismäßig sehr geringer Teil des Erzeugnisses braucht der Erhitzung unterworfen zu werden. Man erhält dann eine zähe Masse, die, in Steinkohlenteerölen gelöst, diesen eine bedeutende Viskositätserhöhung verleiht. Es genügen zu dieser Wirkung Mischungen der Steinkohlenteeröle mit viel geringeren Mengen der erhitzten zähen Erzeugnisse, als dies nach dem Verfahren des Zusatzpatents 301775, Anspruch 2, notwendig wird.

Als Katalysatoren für die vorliegenden Verfahren haben sich Zusätze von Alkalien und Metallhydroxyden, wie Natrium-, Kalium-, Calcium-, Barium-, Magnesium- usw. -Hydroxyde und Oxyde als günstig erwiesen. Wird nach dem Verfahren des Patents 301776, Anspruch 2, eine kombinierte katalytische Wirkung von geringen Mengen Sauerstoff und von den hier genannten Katalysatoren auf die Kondensations- und Polymerisationsgeschwindigkeit der Verdickungsreaktionen zur Anwendung gebracht, so werden jedenfalls nur geringe Mengen Sauerstoff von dem Öle aufgenommen, die die Elementarzusammensetzung der Öle nur unwesentlich verändern.

Die erhaltenen eingedickten und in der Kältebeständigkeit verbesserten Teer- und Pechöle werden, wie die nach dem Verfahren des Hauptpatents gewonnenen, zur Druckschmierung verwendet.

Beispiel 1: Man kocht etwa 98 kg Fettöl (Anthrazenöl II) von einer Viskosität von etwa 16° E. ($+20^{\circ}$ C), das für sich nach den Verfahren des Haupt- und der zugehörigen Zusatzpatente, nur eine geringe Eindickung gezeigt hat, und dem man einen Gehalt von etwa 8 Proz. hochmolekularen Basen und etwa 5 Proz. hochmolekularen Phenolen gegeben hat, mit 2 kg Eisenpulver, bei etwa 315 bis 325° unter Luftausschluß 24 Stunden mit Rückfluß. Man erhält ein Öl von der Viskosität etwa 35° E ($+20^{\circ}$ C). Kocht man weitere 24 Stunden, so erhöht sich die Viskosität auf etwa 50 bis 55° E ($+20^{\circ}$ C). Bei mäßigem Luftzutritt, der die Kondensations- und Polymerisationsreaktionen katalytisch beschleunigt, erreicht man innerhalb 24 Stunden eine Viskosität von etwa 45° E bei $+20^{\circ}$ C.

Beispiel 2: Man kocht etwa 98 kg Fettöl von der Viskosität etwa 16° E, das für sich nach den Verfahren des Haupt- und der zugehörigen Zusatzpatente nur eine geringe Eindickung gezeigt hat, und dem man einen Gehalt von etwa 7 Proz. hochmolekularen Phenolen und etwa 6 Proz. hochmolekularen Basen gegeben hat, mit 2 kg Eisenpulver bei 315 bis 325° unter Luftausschluß 24 Stunden mit Rückfluß. Man erhält ein Öl von etwa 33° E Viskosität (bei $+20^{\circ}$ C). Setzt man das Kochen noch 24 Stunden fort, so erhält man ein Öl von etwa 42 bis 45° E Viskosität (bei $+20^{\circ}$ C).

Beispiel 3: Man mischt etwa 12 kg Phenole und 21 kg Basen, die aus Anthrazenöl durch Laugen oder durch Abnahme bestimmter Fraktionen während der Destillation gewonnen worden sind, und erhitzt bei Gegenwart von 2 kg Eisenoxyd- oder Eisenpulver bei 320 bis 350° unter Rückfluß oder unter Druck 24 bis 48 Stunden lang unter Luftausschluß. Die Kondensations- und Polymerisationsreaktionen finden unter Wasser- und Ammoniakabspaltung statt. Man erhält eine zähe schwarze Masse, die sich in Teerölen unter starker Viskositätserhöhung löst. 10 Proz. des 24 Stunden bei 350° unter Druck erhitzten Erzeugnisses lösen sich in Fettöl von etwa 19° E Viskosität (bei $+20^{\circ}$ C) zu einem Schmieröl von etwa 45° E Viskosität (bei $+20^{\circ}$ C) auf.

Das D. R. P. 310634 (Kl. 23c v. 22. 5. 1918, ausg. 27. 9. 1920, Zus.-Pat. zu Nr. 301774; Chem. Zentralbl. **1920**, IV, 758), schützt ein Verfahren zur Herstellung von Schmierölen aus Steinkohlenteerölen gemäß dem Hauptpatent 301774 und Zusatzpatenten 301775 bis 301777, dadurch gekennzeichnet, 1. daß man die während der Reaktion sich entwickelnden, leichtflüchtigen Bestandteile als Destillat kondensiert und nach beendeter Reaktion dem Öle wieder zufügt; 2., daß man absichtlich etwas größere Mengen der leichter siedenden Anteile des Öles während des Erhitzungsvorganges als Destillat auffängt und dieses Destillat dem fertig verdickten Öle wieder zufügt. Nebenher tritt, insbesondere wenn unter Druck hohe Temperaturen, wie z. B. 385° , zur Anwendung kommen, geringe unwesentliche Zersetzung von Kohlenwasserstoffen unter Abspaltung leichter siedender Bestandteile ein. Das Auftreten der Dämpfe und Gase bringt beim Arbeiten unter Druck eine Drucksteigerung mit sich, die im Betriebe durch zeitweiliges Ablassen desselben reguliert wird. Es hat sich gezeigt, daß man beim Einhalten eines Druckes von etwa 10 Atmosphären mit unwesentlichen Verlusten zu rechnen hat. Man hat also ziemlich druckfeste Autoklaven zur Durchführung des Verfahrens notwendig. Wird im offenen Gefäße, z. B. zweckmäßig in der Destillierblase verdickt, so ist bei der Entwicklung der Dämpfe und Gase ebenfalls ein geringer unwesentlicher Verlust unvermeidlich. Diese Verluste bringen den Übelstand mit sich, daß in besonderen Fällen das Lösungsgleichgewicht für kristallinische Kohlenwasserstoffe (Anthrazen usw.) in dem fertigen Schmieröl gestört wird. Schied das z. B. nach dem Patent 302444 von Anthrazen befreite Anthrazenöl, welches „vorbereitetes Teerfettöl“ genannt sei, vor der Verdickung bei -20° keine kristallinen Bestandteile aus, so tritt oft nach erfolgter Verdickung, nachdem geringe Mengen der niedrigst siedenden Anteile des Öles — Lösungsmittel für Anthrazen — aus dem Erhitzungsgefäße abgeblasen sind, wieder eine geringe Kristallausscheidung bei -20° auf. Die Erscheinung tritt im allgemeinen nicht auf, wenn die Vorbereitung des Öles nach Patent 302444 unter Redestillation des Anthrazenöles und getrennter Behandlung der Fraktionen geschehen ist. Wurde dagegen das Anthrazenöl direkt bei der Teerdestillation gemäß Patent 302444 in mehreren Fraktionen aufgefangen und dann von Anthrazen befreit, so ist das Lösungsgleichgewicht in dem vorbereiteten Teerfettöle sehr empfindlich. Schon Wegnahme geringer Mengen der niedrigst siedenden Anteile des Öles bedingt Anthrazen-Ausscheidung bei tiefer Temperatur. (Über das Patent 302444 siehe Seite 82).

Klever hat nun neu gefunden, daß man diesen Übelstand vermeiden kann, indem man die aus den Erhitzungsgefäßen abgeblasenen Bestandteile, nach Befreiung derselben von geringen Mengen Wasser, Ammoniak und leichten Kohlenwasserstoffen (die den Flammpunkt stören könnten), nachträglich wieder zu dem Öle hinzufügt. Durch derartige Zurückgabe des verlorengegangenen Lösungsmittels für Anthrazen stellt man das Lösungsgleichgewicht in dem Öle wieder her und vermeidet nun die Kristallausscheidung bei tiefer Temperatur. Natürlich kann man auch statt der abgeblasenen Bestandteile entsprechende anthrazenlösende Anteile aus Teeren dem verdickten Öle zusetzen. Weitergehende Versuche haben gezeigt, daß man die vorliegenden Verfahren mit Vorteil so ausführen kann, daß man absichtlich etwas größere Mengen niedrig siedender Anteile während des Erhitzungsprozesses abblasen läßt und diese flüchtigeren Bestandteile des Öles demselben später wieder zuführt.

Dadurch wird zweierlei erreicht: Einmal befinden sich die die Verdickung

bedingenden Substanzen im Öle in höherer Konzentration, ihre Reaktionsgeschwindigkeit wird daher vergrößert, und damit wird die Erhitzungsdauer abgekürzt. Dann aber kann man für die Druckbehandlung der Teeröle mit einem geringeren Betriebsdrucke auskommen, da man beim Abblasenlassen etwas größere Mengen der Dämpfe naturgemäß auf geringerem Drucke halten kann, als bei äußerstem Zurückhalten aller Bestandteile im Autoklaven möglich ist. Welche Mengen von leichter flüchtigen Bestandteilen aus dem Öle während des Erhitzungsvorganges entfernt werden dürfen, ist jedesmal durch Vorversuch zu bestimmen. Die Konzentration der reaktionsfähigen Substanzen darf nämlich nicht so weit ansteigen, daß Bildung von asphaltartigen Substanzen während des Verdickungsvorganges eintritt.

Man kann das vorliegende Verfahren auch so ausführen, daß man vor Beginn des eigentlichen Verdickungsvorganges die Einengung des Öles bewirkt, hierauf die eigentliche Erhitzung vornimmt und nach beendigter Reaktion das Destillat wieder zusetzt. Die auf solche Weise erhaltenen Öle haben einen Kristallausscheidungspunkt, der nicht höher, in den meisten Fällen aber tiefer liegt als derjenige des entsprechenden, vorbereiteten Teerfettöls. Die Fertigprodukte sind zu demselben Zwecke verwendbar wie die Öle des zugehörigen Hauptpatentes. Beispiele:

1. 100 kg nach dem Patent 302444 direkt bei der Teerdestillation in Fraktionen aufgefangenen und dann von kristallinen Bestandteilen befreiten Anthrazenöles (vorbereiteten Teerfettöles) der Viskosität $2,0^0$ E (+ 50^0) und des Flammpunktes 136^0 werden bei 385^0 im Autoklaven 20 bis 30 Stunden unter Druck erhitzt. Der Druck wird auf 10 Atmosphären gehalten, was durch zeitweiliges oder ununterbrochenes Abblasenlassen von flüchtigen Bestandteilen erreicht wird. Etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proz. Öl plus ammoniakhaltiges Wasser werden in einer Vorlage kondensiert. Das abgeblasene Leichtöl wird vom Wasser getrennt, von leichtflüchtigen Bestandteilen, z. B. durch Durchblasen eines gewöhnlichen Dampfstromes, befreit und dann zu dem fertig verdickten Öle wieder zugegeben, so daß nur noch ein Verlust von etwa 0,3 bis 0,5 Proz. Wasser plus leichtflüchtigem Öl bleibt. Das jetzt erhaltene Schmieröl zeigt denselben Kristallausscheidungspunkt wie das zur Verwendung gekommene vorbereitete Teerfettöl. Es hat die Viskosität etwa $4,2^0$ E (+ 50^0) und den Flammpunkt 136^0 .

2. 100 kg nach dem Patent 302444 unter Redestillation in Fraktionen aufgefangenen und dann von kristallinen Bestandteilen befreiten Anthrazenöles der Viskosität etwa $2,5^0$ E (+ 50^0) und des Flammpunktes 150^0 werden bei langsam steigender Temperatur, etwa von 315 bis 340^0 (gemessen in der Flüssigkeit), bei Luftausschluß in Gegenwart von etwa 5 kg Eisendrehspänen etwa 36 Stunden lang in der Destillierblase unter gelindem Sieden erhitzt. Man läßt etwa 10 kg leichter siedende Bestandteile als Destillat übergehen. Das Destillat wird von etwa 0,5 kg Wasser plus leichtflüchtigem Öl befreit und hierauf zum Öle zurückgegeben. Man erhält ein Schmieröl der Viskosität $4,5$ bis $5,0^0$ E (+ 50^0) und des Flammpunktes etwa 150^0 .

Hätte man etwa nur 0,5 kg leichtflüchtige Bestandteile aus dem Kochgefäße in die Vorlage übergehen lassen, so würde die Temperatur der siedenden Flüssigkeit nur etwa 315^0 bis 325^0 betragen haben. In diesem Falle hätte der Verdickungsprozeß 48 Stunden in Anspruch genommen. Die Erhitzungsdauer wurde also erheblich abgekürzt.

Würde man das Destillat nicht zum Öle zurückgeben, so würde ein

Produkt die Folge sein, welches große Mengen Anthrazen, schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei geringer Abkühlung, ausscheiden würde, also durchaus minderwertig wäre.

3. 100 kg handelsübliches Teerfettöl werden 18 Stunden bei 350° unter Druck erhitzt. Der Druck wird auf 2½ bis 3 Atmosphären gehalten. Man läßt etwa 10 kg leichter siedende Bestandteile, entweder zeitweilig oder ununterbrochen, abblasen und kondensiert die erhaltenen Dämpfe. Nach der Abtrennung von Wasser und dem Abtreiben der leichtflüchtigen Bestandteile aus dem Kondensate wird dieses (9 kg) zu dem fertig erhitzten Öle wieder zugegeben.

Man erhält ein Schmieröl mit einem etwas tieferen Kristallausscheidungspunkte, als ihn das vorbereitete Teerfettöl besitzt. Es besitzt die Viskosität 4,5 bis 5,0° E (+ 50°) und den Flammpunkt des Ausgangsmaterials.

Würde man das Destillat nicht ins Öl zurückgeben, so würde ein wegen hohen Kristallausscheidungspunktes sehr minderwertiges Schmieröl die Folge sein.

Das D.R.P. 310713 H. W. Klevers (Kl. 23 c v. 22. 5. 1918, ausg. 27. 9. 1920; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 759), enthält ein Verfahren zur Herstellung von Schmierölen aus Steinkohlenteerölen nach Hauptpatent 301774 und seinen Zusatzpatenten 301775 bis 301777 und 310634, dadurch gekennzeichnet, daß man die Erhitzung der Steinkohlenteeröle bei Gegenwart eines Lösungsmittels, wie z. B. Naphtalinablauföl, vornimmt, welches nach Beendigung der Verdickung wieder abdestilliert wird.

Nach den bis jetzt beschriebenen Verfahren erhält man Schmieröle, welche meist dunkle Farbe besitzen. Im allgemeinen sind die durch Erhitzung im offenen Gefäß unter Luftausschluß verdickten Öle heller gefärbt als die unter Druck im Autoklaven bei höherer Temperatur erhaltenen. Es gelingt nun, auch den unter Druck verdickten Ölen eine hellere Farbe zu geben, wenn man die Druckerhitzung bei Gegenwart von leichter siedenden Ölen vornimmt, die man nach vollendetem Verdickungsvorgang durch Destillation wieder aus dem Öle entfernen kann. Man kann z. B. dem nach dem Patent 302444 hergestellten vorbereiteten Teerfettöl einen Zusatz, z. B. von von kristallinen Bestandteilen befreitem Naphtalinablauföl, zugeben und hierauf unter Druck erhitzen. Allerdings hat man alsdann höhere Drucke und gegebenenfalls längere Erhitzungszeit aufzuwenden, indessen bewirkt die geringere Konzentration der die Verdickungsreaktionen liefernden Bestandteile einen Verlauf der Kondensations- und Polymerisationsreaktionen auch bei hoher Temperatur, der dem bei niedriger Temperatur (im offenen Gefäß) auftretenden ähnlich ist. Es entstehen nach dem Abdestillieren des Verdünnungsmittels Öle derselben helleren Farbe, wie sie beim Kochen im offenen Gefäß erhalten werden. Diese Ausführungsform des Verfahrens kommt für das Kochen im offenen Gefäß weniger in Betracht, sofern es sich um Steinkohlenkoksteeröle handelt. Denn der Siedepunkt derselben würde durch Zugabe von Lösungsmitteln herabgesetzt, und unterhalb 300° verlaufen die Verdickungsreaktionen bei diesen sehr langsam. Jedoch wird sie mit Vorteil bei der Verdickung z. B. bei Steinkohlenmondgasteerölen angewandt. Hier verlaufen die Verdickungsreaktionen infolge des höheren Phenolgehalts dieser Teeröle besonders schnell. Man kann also durch Verdicken bei Gegenwart eines Verdünnungsmittels die Kondensationsreaktionen auch bei tieferer Temperatur im offenen Gefäß, z. B. bei 280°, so fördern, daß nach Entfernung des Lösungsmittels eine bemerkenswerte

Verdickung erzielt wird. Die erhaltenen Schmieröle dienen denselben Zwecken, wie in dem Hauptpatent 301774 angegeben ist. Beispiele:

1. Man erhitzt 100 kg nach dem Patent 302444 vorbereitetes Teerfettöl der Viskosität $2,5^0$ E ($+50^0$) mit 10 kg Naphthalinablauföl, das möglichst von kristallinen Bestandteilen befreit ist, im Autoklaven auf 350^0 etwa 36 Stunden lang. Dabei entstehen Drucke bis zu 20 Atmosphären. Nach Beendigung des Erhitzens destilliert man das Lösungsmittel wieder ab und erhält nun ein Öl der Viskosität 4,5 bis $5,0^0$ E ($+50^0$), aber von hellerer Farbe, wie wenn die Verdickung bei derselben Temperatur, aber bei kürzerer Reaktionsdauer bei geringerem Druck und ohne Lösungsmittel verlaufen wäre.

2. Man erhitzt 100 kg Steinkohlenmondgasteeröl der Viskosität $2,8^0$ E ($+50^0$), das an sich eine Temperatur der siedenden Flüssigkeit von etwa 315^0 aufweist, mit 10 kg niedrig siedendem Anteil aus Steinkohlenmondgasteeröl z. B. des Siedeintervalles 230 bis 250^0 . Man hält die Temperatur in indifferenten Gasatmosphäre bei Gegenwart von 5 kg Eisendrehspänen auf etwa 280^0 . Nach etwa 36 stündigem Erhitzen treibt man das Lösungsmittel ab und erzielt eine Viskosität des fertigen Schmieröles von etwa $4,0^0$ E. Würde man die Erhitzung bei etwa 315^0 24 Stunden lang vorgenommen haben, so würde man eine ähnliche Verdickung, aber eine dunklere Farbe erhalten haben.

In dem schon mehrfach angeführten D. R. P. Nr. 302444 (Gr. 1, 23 c vom 31. Dez. 1916) gelang es H. W. Klever, einen lästigen Übelstand, der die Verwendung der nach den angeführten Verfahren hergestellten Schmieröle sehr beeinträchtigte, nämlich das sogenannte Nachkristallisieren der Öle zu beseitigen. Die Teerschmieröle hatten die Eigenschaft, beim Lagern und insbesondere bei tieferen Temperaturen, wie sie beim Gebrauch im Eisenbahnbetriebe als Achsen- und Lokomotivgestänge-Schmieröle vorkommen können, allmählich kristallinische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Anthracen, Pyren usw. auszuscheiden. Nach den vorher bekannten Verfahren war das Entfernen der kristallinen Produkte eine kostspielige oder eine sehr zeitraubende Arbeit, kostspielig, sofern die Beseitigung der kristallinen Anteile in einer Kälteanlage durchgeführt wurde, zeitraubend, sofern man die Öle durch mehrere Wochen dauerndes Auskristallisierenlassen bei Lufttemperatur in flachen Pfannen behandelte. Es gelang Klever, die Kristallisation in Pfannen bei Lufttemperatur beizubehalten unter gleichzeitiger Abkürzung der Kristallisationszeit auf wenige Tage. Dies erreichte er dadurch, daß er das Anthracenöl entweder direkt bei der Teerdestillation oder unter Redestillation in mehreren Fraktionen auffing, und zwar in einer Vorlauffraktion, die etwa von $290-310^0$ (gemessen in den Dämpfen), in einer Mittelfraktion, die von $310-350^0$ siedet, und einer Endfraktion, die die höchstsiedenden Anteile enthält. Die Fraktionen ließ er dann für sich in der Pfanne auskristallisieren, filtrierte ab und mischte dann die Filtrate. Da häufig die höchstsiedende Fraktion bei gewöhnlicher Temperatur sehr zähflüssig und schwer filtrierbar ist, wird zweckmäßig so verfahren, daß man sie in einem heizbaren Gefäße für sich aufbewahrt, die Vorlauffraktion für sich in der Pfanne zur Kristallisation bringt und nach dem Abnutschen ihr Filtrat zu der höchstsiedenden Fraktion gibt, darin unter Erwärmen auflöst und dann die Lösung zur weiteren Kristallisation in der Pfanne einige Tage stehen läßt. Vollständig genügend kältebeständige Öle erhält man schon unter Abkürzung der Behandlung. Man bringt in diesem Falle die höchstsiedende Fraktion überhaupt nicht zur Kristallisation, sondern nur die niedriger siedenden Destillate. Aus den letzteren scheiden sich inner-

halb von 3—4 Tagen die kristallinen Produkte so weitgehend aus, daß das Gemisch der Filtrate nach der Lösung in der höchstsiedenden Fraktion deren kristallinische Kohlenwasserstoffe auch bei tiefer Temperatur in Lösung zu halten vermag.

Die auf solche Weise „vorbereiteten Anthracenöle“ besitzen einen bedeutend tieferen Kristallausscheidungs-Temperaturpunkt, als die ohne Fraktionierung unter wochenlangem Stehenlassen in der Pfanne bei gleicher Temperatur entkristallisierten Öle. Wurde die Ausscheidung nach dem Verfahren Klever's bei Temperaturen von etwa $+8^{\circ}$ vorgenommen, so resultierte ein vorbereitetes Anthracenöl, das bei 0° und tieferen Temperaturen nur noch unschädliche Spuren von Anthracen ausscheidet und so ein vorzügliches Ausgangsmaterial für die Durchführung der vorher geschilderten Verdickungsverfahren ist.

3. Über Schmieröle aus Steinkohlenteer durch fremde Zusätze.

Künstliche Schmieröle wurden in den Karlsruher Laboratorien aus Steinkohlenteerölen, übrigens auch aus Mineralölen, auch noch auf ganz anderen Wegen als den beiden bis jetzt geschilderten erhalten durch fremde Zusätze. Es handelt sich um den Zusatz von:

- A. Naphtensauren Salzen nach Ubbelohde (S. 83);
- B. Harz- oder Fettseifen nach Klever (S. 83);
- C. desgl. nebst Zusatz hochsiedender Alkohole nach Klever (S. 84);
- D. Erdölpech nach Eitner und Arnold (S. 86);
- E. um die Studien Ubbelohde's über Graphitschmierung (S. 86).

A). Im Anschluß an die Mitteilungen über naphtensaure Salze, die sich im Handbuch von Engler-Höfer, Das Erdöl, Bd. I, Seite 431ff. finden, erwähnen wir

L. Ubbelohde's Verfahren zur Herstellung von schmierfähigen, metallschützenden und die Elektrizität leitenden Ölen, wobei Erd- oder Schwermetallsalze der Naphtensäuren in schweren Mineralölen gelöst werden. D.R.P. 261070 vom 16. 3. 1910; Chem. Zentralbl. 1913, II, 199.

B). H. W. Klever stellte einen Schmierölersatz her, insbesondere für Druckschmierung, bestehend aus Steinkohlenteerölen, welche entwässerte Harz- oder Fettseifen der Erd- oder Schwermetalle in geringen Mengen gelöst enthalten. (D.R.P. 331504, Kl. 23c vom 2. 2. 1915, ausg. 7. 1. 1921; Chem. Zentralbl. 1921, II, 829).

Die mangelhaften Schmiereigenschaften der Teeröle beruhen einerseits auf ihrer verhältnismäßig geringen Viskosität, andererseits auf ihrer schlechten Adhäsion an Metallflächen. Die Teeröle, in dünner Schicht auf Metall aufgetragen, ziehen sich nämlich ähnlich wie Glycerin zusammen. Sie haften schlecht, werden daher leichter aus Drucklagern seitlich herausgepreßt, als Mineralöle, die an Metallflächen gut haften. Insbesondere sind die Teeröle zum Schmieren von Werkzeugmaschinen, wo es auf Schmierung von Flächen ankommt, unbrauchbar. Klever hat nun gefunden, daß man die Viskosität der Teeröle erheblich erhöhen und ihnen insbesondere eine vorzügliche Adhäsionsfähigkeit an Metallflächen verleihen kann, wenn man in ihnen Harz- oder Fettseifen der Erd- oder Schwermetalle in mäßigem Prozentsatz auf-

löst. Es resultieren klare, haltbare Öle von erheblich höherer Viskosität, als die Ausgangsöle sie besitzen, und von einer guten Adhärerfähigkeit an Metallflächen. Diese beiden Eigenschaften erklären die Eignung dieser Öle für die Druckschmierung.

Die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Öle entmischen sich in der Kälte nicht. Die Lösung der Seife beeinflusst den Erstarrungspunkt der Ausgangsöle nur in unwesentlichem Maße. Neigen die Ausgangsöle in der Kälte zu kristallinen Ausscheidungen, so wird diese Eigenschaft durch die Lösung der Seifen gebessert. In manchen Teerölen kann man durch Zusätze von Gemischen der Seifen die kristallinische Ausscheidung in der Kälte ganz vermeiden. Will man zu Ölen mit sehr tiefem Kältepunkt gelangen, so entfernt man am besten aus den Ausgangsölen vor der Lösung der Seife die in der Kälte leichter auskristallisierenden Produkte durch Destillation oder durch Abkühlung, Absitzenlassen der Kristalle, und darauf folgendes Absaugen oder Zentrifugieren.

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Öle eignen sich in vorzüglicher Weise zur Druckschmierung, insbesondere zum Schmieren von Werkzeugmaschinen. Beispiel:

1. Man löst 5 bis 10 kg entwässertes wollfettsaures Aluminium in 95 bis 90 kg Anthrazenöl II (Fettöl) der Viskosität etwa 18°E ($+20^{\circ}$) bei etwa 180° auf. Man erhält ein Öl der Viskosität etwa 27 bis 34°E ($+20^{\circ}$) und etwa 2,4 bis $3,2^{\circ}\text{E}$ ($+50^{\circ}$), welches auf Metallflächen gut adhärert im Gegensatz zum Ausgangsöl.

2. Man löst etwa 5 bis 10 kg entwässertes harzsaures Chrom, Eisen oder Zink in etwa 95 bis 90 kg Anthrazenöl II (Fettöl) der Viskosität etwa 18°E ($+20^{\circ}$) bei etwa 180° auf. Man erhält Öle, deren Viskosität zwischen etwa 40 und 60°E ($+20^{\circ}$) und bei $3,8$ bis $5,7^{\circ}\text{E}$ ($+50^{\circ}$) liegt, und die an Metallflächen gut haften.

3. Man löst etwa 1 bis 3 kg entwässertes stearinsaures Chrom oder entwässerte aus Schweinefett hergestellte Chromseife in etwa 99 bis 97 kg Anthrazenöl II (Fettöl) der Viskosität etwa 18°E ($+20^{\circ}$) bei etwa 180° auf. Man erhält Öle, deren Viskosität bei 20 bis 22°E ($+20^{\circ}$) liegt, und die an Metallflächen gut haften.

C). Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von haltbaren, hochviskosen Schmierölen, das sich an das soeben erwähnte anschließt, wurde H. W. Klever (als D. R. P. 337 157, Kl. 23 c vom 27. 1. 1915, ausg. 23. 5. 1921; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 213) patentiert. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß man die bekannten, in ihrer Viskosität nicht haltbaren Lösungen von Metallsalzen der Fett- oder Harzsäuren in Mineralölen durch Zusätze von hochsiedenden, organischen Körpern, insbesondere von hochsiedenden Alkoholen, haltbar macht.

Es ist bekannt, daß man trockene Metallsalze von Fett- und Harzsäuren in Mineralölkohlenwasserstoffen, z. B. Spindelölen, Schieferölen, Braunkohlenteerölen usw., kolloidal lösen kann. Man gelangt so zu hochviskosen, klaren Ölen (vgl. z. B. Jacobsen, „Chemisch-technisches Repertorium“ 1882, 2. Halbjahr, S. 37, Abs. 3 von unten). Diese eingedickten Öle haben den Nachteil, daß sie beim Lagern ihre Viskosität leicht verändern. Entweder werden sie gallertig oder ihre Viskosität nimmt schon innerhalb weniger Wochen stark ab. Gallertbildung tritt vorwiegend in den kolloidalen Lösungen der Stearin-Metallseifen, Viskositätsabnahme in denjenigen der Ölsäure-Metallseifen (in

beiden Fällen z. B. bei Anwendung der Aluminiumsalze) ein. Entmischung oder Trennung der Seifen vom Mineralöl wird dabei nicht beobachtet. Die Viskositätsabnahme wird durch Wasseranziehung aus der Luft und bei Berührung mit Feuchtigkeit erheblich beschleunigt. Läßt man z. B. ein Öl der Zusammensetzung: 95 Prozent Spindelöl (Viskosität etwa 7,8° E bei +20°; Kältepunkt —12°) und 5 Prozent ölsaures Aluminium in offener Flasche in feuchter Atmosphäre stehen, so nimmt die ursprüngliche Viskosität der kolloidalen Lösung ganz beträchtlich ab. Nimmt man im Gegensatz dazu gleichzeitig die Lagerprobe bei sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß im zugeschlossenen Rohr vor, so sinkt die Viskosität der Lösung nicht. In manchen Fällen beobachtet man im Gegenteil eine Nachdickung des Öles, eine Viskositätszunahme. Die Viskositätsabnahme bei Gegenwart von Feuchtigkeit ist wahrscheinlich so zu erklären, daß die trockene Aluminiumseife Wasser anzieht und damit Hydratstufen bildet, welche noch klar löslich in Mineralöl sind, aber den kolloidalen Zustand der ursprünglichen Lösung stören.

Während man durch richtige Einstellung des Wasserzusatzes den konsistenten Fetten eine ausgezeichnete Haltbarkeit geben konnte, ist die Darstellung von in der Viskosität beständigen kolloidalen Metallseife-Mineralöllösungen ein technisches Problem gewesen. Es wurde nun von H. W. Klever gefunden, daß durch geringe Zusätze von die Wasseranziehung vermindern den Körpern zu den kolloidalen Metallseife-Mineralöllösungen die Viskosität der letzteren in technischem Sinne beständig gemacht werden kann. Die Zusätze wirken, wie das Wasser, herabsetzend auf die Viskosität, jedoch in weit geringerem Maße als dieses und die jetzt erreichte, immer noch hohe Viskosität, ist in technischem Sinne beständig. Die von Stearin-Metallseife hervorgerufene Gallertbildung wird vermieden. Diese neue Wirkung gelingt durch Zusätze von hochsiedenden organischen Körpern, die sonst als Lösungsmittel dienen, z. B. in Mengen von etwa $\frac{1}{4}$ bis 1 Prozent, berechnet auf das Gesamtöl. Unter diesen Substanzen zeichnen sich als besonders verwendbar aus: z. B. Benzylalkohol, Cyclohexanol, hydriertes Rohkresol, hydriertes Rohnaphthol, Terpeneol, Amylalkohol und deren Homologe usw. Auch andere hochsiedende Körper, wie z. B. Benzylazetat, Benzylmethyl- oder -äthyläther, Azetonöl, Cyclohexanon, Methylcyclohexanon o. dgl., können für sich oder gemeinsam mit den hochsiedenden Alkoholen verwandt werden.

Die besten Resultate nach dem vorliegenden Verfahren werden erhalten mit den Kombinationen von wasserunlöslichen stearin-, öl- und wollefetsauren Metallen oder abietin- bzw. harzsauren Metallen einerseits und den angegebenen organischen Körpern und den Mineralölkohlenwasserstoffen andererseits. Da jedes Ausgangsöl eine ihm eigentümliche chemische Zusammensetzung hat, so muß die dafür am besten geeignete Mischung der Eindickungskomponenten in jedem Falle durch einige Vorversuche festgestellt werden. Stark Wasser anziehende Seifen, wie z. B. die Alkaliseifen und ölsaurer Kalk, sind für das vorliegende Verfahren weniger verwendbar. Wahrscheinlich wirkt die Zugabe der hochsiedenden Alkohole usw. so, daß die Nebenvalenzen (Restaffinitäten) der wasserfreien fett- oder harzsauren Metallsalze durch ebensolche der Alkohole gebunden werden. Nebenvalenzverbindungen entstehen in Form von beständigen Alkoholatstufen der Metallsalze, die den kolloidalen Zustand der Mineralölmetsalzlösungen nicht wesentlich stören. Diese Alkoholatstufen hindern bei Hinzutritt von Wasser die Bildung der unangenehmen Hydratstufen.

Die Ausführung des Verfahrens geschieht zweckmäßig z. B. so, daß man unter Feuchtigkeitsausschluß das wasserunlösliche Metallsalz in Mineralöl löst, z. B. ölsaures oder stearinsaures Aluminium bei etwa 180° , auf dieser Temperatur einige Zeit hält, um gleichmäßige Verteilung des Salzes in der Lösung zu veranlassen und dann beim Abkühlen den organischen Körper zusetzt. Die erhaltenen Öle weisen hohe Viskositäten auf, die mit steigender Temperatur nur langsam abnehmen. Die Öle haben sehr günstige Kältepunkte und entmischen sich bei -20° nicht. Die Viskosität der Öle ändert sich beim Lagern innerhalb einiger Monate nur in unwesentlichem Maße. Die Öle bewähren sich besonders für Druckschmierung.

Beispiel 1:

- 96,5 Prozent Spindelöl (Viskosität 7,8° E bei $+20^{\circ}$; Kältepunkt -12°),
- 3,0 „ stearinsaures Aluminium (aus käuflichem Stearin der Säurezahl etwa 208, palmitinsäurehaltig),
- 0,5 „ Benzylalkohol.

Beispiel 2:

- 94,5 Prozent Spindelöl derselben Qualität,
- 5,0 „ ölsaures Aluminium (aus prima Destillatolein der Säurezahl etwa 185),
- 0,5 „ Benzylalkohol oder Cyclohexanol oder hydriertes Rohkresol oder Gemische davon.

Diese Gemische haben sich als sehr hochviskos und haltbar gezeigt. Die Viskosität von Öl 1 nahm innerhalb eines Vierteljahres von etwa 44° E ($+20^{\circ}$) auf etwa 49° E ($+20^{\circ}$) zu. Die Viskosität von Öl 2 nahm innerhalb derselben Zeit von etwa 45° E ($+20^{\circ}$) auf etwa 43° E ($+20^{\circ}$) ab. Beide Öle blieben homogen. Hat man die Lösung 1 ohne Zugabe des Benzylalkoholes hergestellt, so erhält man eine Gallerte. Die Mischung 2 ist ohne den Zusatz der Alkohole ein sehr zähes Öl, das gegen feuchte Luft in der angegebenen Weise empfindlich ist. Die Zusätze der Alkohole heben diese unangenehmen Eigenschaften der Öle auf.

D). Die Versuche zur Gewinnung von Schmieröl durch Verdickung von Teerölen mit Erdölpech, die in der Chemisch-technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt der Technischen Hochschule zu Karlsruhe auf Anregung und unter Leitung der Herren Professor P. Eitner und Professor Arnold ausgeführt wurden, waren ebenfalls von bestem Erfolg begleitet. Diese Öle haben sich insbesondere auch für den Eisenbahnbetrieb als brauchbar erwiesen.

E). Schließlich sei in diesem Zusammenhang auf die bekannten Studien L. Ubbelohde's über Graphitschmierung hingewiesen, die er in Engler-Höfer's Handbuch, Bd. I, S. 83 niederlegte und später fortsetzte. (L. Ubbelohde und M. Geselleff, Diplomarbeit des letzteren, Karlsruhe 1912).

4. Über Schmieröle aus Pechrückständen und Teerölen durch Hochdruckhydrierung.

Versuche zur Umwandlung von Pechrückständen und Teerölen durch Hochdruckhydrierung in Schmieröle, insbesondere Zylinderöle mit petroleumähnlichem Charakter hat H. W. Klever in Gemeinschaft mit A. Seitz mit

bestem Erfolg ausgeführt. (Vergl. Diplomarbeit des letzteren, Karlsruhe 1920; H. W. Klever, D. R. P. 301 773, Kl. 23c vom 10. 6. 1916, ausg. 24. 3. 1921; Chem. Zentralbl. **1921**, IV, 212). Es handelt sich um ein Verfahren zur Herstellung von Schmiermitteln, insbesondere eines Zylinderölersatzes, dadurch gekennzeichnet, daß man die festen Rückstände von der Destillation von Teerölen (wie z. B. Steinkohlenteerpech), Mineralölen, Harzölen usw., ferner die Bitumina, wie Braunkohle-, Steinkohle-, Schieferbitumen, gegebenenfalls nach ihrer Reinigung, bei hoher Temperatur unter hohem Wasserstoffdruck behandelt, am besten in Gegenwart von Katalysatoren, wobei als Katalysatoren auch die bei niedrigen Wasserstoffdrücken nicht verwendbaren Stoffe, wie z. B. Aluminium, Kupfer, Silber, Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Magnesium, die Metalle der Alkalien und Erdalkalien und ihrer Verbindungen sowie Kohle, Graphit, Fullererde usw. Anwendung finden können. Man kann diesem Verfahren auch die hochsiedenden Fraktionen von Teerölen, Harzölen usw., ferner von künstlich verdickten Teerölen unterwerfen. (S. a. S. 92).

Die Destillationsrückstände, welche bei der Destillation von Teerölen, Mineralölen, Harzölen und sonstiger Öle in den Destillierblasen zurückbleiben, z. B. Stein-, Braunkohlenteer-, Petroleumpech usw., waren bisher im Vergleiche zu den erhaltenen Öldestillaten minderwertige Produkte. Sie standen niedrig im Preise und dienten durchgehend größeren technischen Zwecken, z. B. als Brikettbindemittel, als Zusätze bei der Dachpappefabrikation usw. Wegen ihres kristallinen oder festen und andererseits aromatischen oder ungesättigten Charakters, ferner wegen ihres unerwünschten Gehaltes an Asphalt- und Pechsubstanzen waren sie als Schmiermittel ungeeignet. Erst in neuerer Zeit hat man Petroleumpech als Zusatz zu Steinkohlenteerölen verwendet und dadurch ein Ersatzmittel für Lagerschmieröle hergestellt (siehe Seite 86). Auch hat man aus Petroleumpech die in niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen löslichen Anteile extrahiert, dann das Lösungsmittel entfernt und den zurückbleibenden Extraktionsrückstand durch Raffinieren von ungesättigten Bestandteilen befreit und dann diese Produkte als Zylinderöle verwendet. Das letztere Verfahren verwertete nur einen Teil der im Petroleumpech enthaltenen Produkte. Insbesondere wurden die bei der Destillation dehydrierten, harzigen Anteile des Petroleumpechs durch Säureraffination vernichtet. Eine andere Klasse von Produkten, die natürlichen Bitumina, wie z. B. Braunkohle-, Steinkohle-, Schieferbitumen, wurde bisher nur unter starker Zersetzung ihrer Bestandteile, durch Schmeldestillation, welche bis zur Koksbildung getrieben wird, verwertet. Nur ein Teil der übergehenden Destillate war als Schmiermittel verwertbar. Eine Verwertung der Bitumina an sich als Schmiermittel ohne Schmeldestillation und einen sehr weitgehenden Abbau der in ihnen enthaltenen hochmolekularen Körper mit Ausnahme des Montanwachses in Form von konsistenten Fetten ist bisher nicht versucht worden.

Es gelingt nun nach dem vorliegenden Verfahren H. W. Klever's den festen oder kristallinen Aggregatzustand der genannten Ausgangsprodukte in den flüssigen, zweitens ihre ungesättigten Anteile in gesättigte zu verwandeln und schließlich die in ihnen vorhandenen Asphalt- und Pechsubstanzen teilweise in eine leicht abtrennbare Form dadurch zu bringen, daß man die genannten Ausgangskörper bei hohen Temperaturen mit Wasserstoff unter hohen Drücken, am besten bei Gegenwart von Katalysatoren, behandelt. Bei dieser Behandlung werden die hochmolekularen aromatischen Verbindungen, die den kristallinen Charakter z. B. der Substanzen des Steinkohlenteerpeches be-

dingen, in hydroaromatische, zähflüssige Körper verwandelt. Die ungesättigten, harzartigen Bestandteile z. B. des Petroleumpeches und der Bitumina werden in gesättigte, beständigere, öltartige übergeführt. Aus den festen Produkten werden auf diese Weise dickflüssige, wobei es auch vorkommen kann, daß das mit Wasserstoff in erreichbarer Weise gesättigte Produkt bei gewöhnlicher Temperatur noch in homogener Form stockt und erst beim Erwärmen zum zähflüssigen Öle wird. Der vorhandene Asphalt, sofern er nicht hydriert wird, nimmt infolge der Erhitzung eine mehr koksähnliche Form an, ohne jedoch zur Krustenbildung zu neigen. Nur muß für gleichmäßige Temperatur im Autoklaven Sorge getragen werden. Der kokige Asphalt schwebt im Öle und läßt sich daraus durch Filtration ev. nach Zugabe von geeigneten Lösungsmitteln, z. B. Äthyläther, leicht abscheiden. Die Temperatur- und sonstigen Versuchsbedingungen, z. B. gegebenenfalls die Wahl der Katalysatoren, werden zweckmäßig so gehalten, daß Wasserstoffanlagerung stattfindet, aber doch die großen Molekülkomplexe der Ausgangsmaterialien möglichst wenig Abbau erfahren. Je nach der Art des Ausgangsmaterials sind diese Bedingungen durch Vorversuche festzustellen. Da aber hohe Temperaturen zum Gelingen des Verfahrens notwendig sind, läßt sich in den meisten Fällen ein gewisser Abbau nicht vermeiden. Indessen beeinträchtigt dies den Wert des Verfahrens nicht. Denn die beim Zerfall eines großen Moleküls frei werdenden Valenzen werden unter dem hohen Druck sofort mit Wasserstoff gesättigt. Im Vergleiche zu den bisher ausgeführten Schwel- und Krakverfahren werden auf diese Weise lediglich nebenher geringe Mengen leichter Öle von Mineralölcharakter erhalten. Im allgemeinen liegt die obere Grenze der anzuwendenden Temperatur bei etwa 420°, jedoch trifft man auch Ausgangskörper an, die noch höhere Temperaturen ohne zu weitgehenden Zerfall der Moleküle ertragen können. Als Katalysatoren für die Wasserstoffanlagerung kommen z. B. die Metalle der Platin- oder der Eisen-Gruppe und ihre Verbindungen, z. B. Nickel oder Nickeloxyd, am besten in feiner Verteilung zur Anwendung. Auch eignen sich hierzu die Substanzen, welche bei niedrigen Wasserstoffdrücken nur eine geringe katalytische Wirkung ausüben, ja antikatalytisch wirksam sind (vgl. J. Klimont, „Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie“, 1916, S. 74 unten und S. 75, Abs. 1, 2 und 3). Als solche kommen in Betracht z. B. Aluminium, Kupfer, Silber, Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Magnesium, die Metalle der Alkalien und Erdalkalien und ihrer Verbindungen, Substanzen wie Kohle, Blutkohle, Flockengraphit, Fullererde usw.

Da es zweckmäßig ist, die Hydrierung verhindernde Substanzen, wie z. B. Schwefel, aus den Ausgangsmaterialien zu entfernen, kann man derartige fremde Elemente außer Kohlenstoff und Wasserstoff vor der genannten Behandlung entfernen und außerdem die Ausgangsmaterialien reinigen. Die Reinigung kann z. B. durch Extraktion mit entsprechenden Lösungsmitteln oder durch Destillation im Hochvakuum erfolgen, die Entfernung fremder Elemente durch Raffination oder durch Erhitzen der Substanzen mit feinverteilten Metallen oder deren Verbindungen, am besten in einer Wasserstoffatmosphäre, gegebenenfalls unter Druck, um gleichzeitig schon eine Hydrierung herbeizuführen. Die so vorbereiteten Substanzen werden in solchen Fällen nachher der eigentlichen Druckhydrierung unterworfen. Man kann auch die Entfernung fremder Elemente gleichzeitig mit der eigentlichen Hydrierung vornehmen, indem man entsprechende Entfernungsmittel mit in den Autoklaven hineingibt. Diese doppelte Wirkung kann der Hydrierungskatalysator selbst gleichzeitig ausüben.

Man erhält als Endprodukte durchgehend Lagerschmieröle. Nach dem Abdestillieren der niedriger siedenden Anteile oder auch durch bloße Behandlung mit überhitztem Wasserdampf werden sie ohne weiteres als Zylinderöle verwendbar. Insbesondere deswegen sind sie für die hohen Temperaturen des Zylinders geeignet, weil sie unter hohem Druck und bei hoher Temperatur behandelt wurden und unter diesen Bedingungen schon beständig geblieben sind. Als Ausgangsmaterialien für das vorliegende Verfahren können außer den genannten Destillationsrückständen und den Bitumina auch die hochsiedenden Fraktionen der Teeröle, wie z. B. Steinkohlen-, Braunkohlen- und Schieferteeröle, ferner die Harzöle usw., ferner künstlich verdickte Teeröle (z. B. nach den Seite 71 ff. beschriebenen deutschen Patenten 301 774, 301 775, 301 776, 301 777 hergestellte) verwendet werden. Diese Produkte sind an sich schon Schmiermittel, doch besitzen sie noch ungesättigten und oft durch Anwesenheit aromatischer Verbindungen kristallinen Charakter. Da das vorliegende Verfahren diese beiden ungünstigen Eigenschaften aufhebt, so wird der Wert der Produkte durch diese Behandlung erheblich gesteigert.

Die Petroleummineralöle (Destillate) enthalten meist gesättigte Kohlenwasserstoffe, für sie kommt daher das vorliegende Verfahren nicht in Betracht. Auch auf ungesättigte, gekrakte Petroleummineralöle, z. B. gekrakte Leuchtöle, ist es nicht anwendbar. Denn diese werden nach dem amerikanischen Patente Nr. 826 089 unter Druck bei höheren Temperaturen katalytisch hydriert. Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Schmiermittel sollen für alle Schmierzwecke Verwendung finden.

Beispiel 1: Man erhitzt 100 kg Brikettpech (aus Steinkohlenteer) mit 20 kg fein gesiebttem Zinkstaub etwa 30 Stunden lang auf 380 bis 400° in einer Wasserstoffatmosphäre, deren Druck man etwa auf 200 Atmosphären hält. Man erteilt der Reaktionsmasse zweckmäßig eine Bewegung, was man beispielsweise durch Zirkulation des Wasserstoffes oder durch Rieselnlassen erreichen kann. Der Wasserstoff wird lebhaft absorbiert. Das Endprodukt ist in rohem Zustande ein schwerflüssiges, dunkles Öl. Dasselbe wird von grobflockigem Asphalt durch Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Solventnaphtha oder Äthyläther oder Benzin, oder durch direkte Filtration befreit. Man erhält in einer Ausbeute von 70 bis 80 Proz. ein rötlich-braunes klares Öl der Viskosität etwa 28° E bei +30° und etwa 6° E bei +50°. Das Öl hat einen angenehmen, nicht mehr teerartigen Geruch. Der Katalysator hat gleichzeitig der Entfernung fremder Elemente außer Kohlenstoff und Wasserstoff gedient und kann, soweit er noch in Form von Metallpulver vorliegt, wieder verwendet werden.

Beispiel 2: Man erhitzt 100 kg eines Destillates aus Brikettpech (aus Steinkohlenteer), das im Hochvakuum aus dem Pech in einer Ausbeute von etwa 55 bis 60 Proz. mit einem Siedepunkte von etwa 200 bis 370° (gemessen in den Dämpfen) herausdestilliert wurde, unter denselben Bedingungen, wie sie in Beispiel 1 angegeben wurden. Das gelbrote, kristallinische, harte Ausgangsprodukt wird in ein rötlich gelbes, dickflüssiges, angenehm riechendes Öl von grüner Fluoreszenz umgewandelt. Es ist in Petroläther klar löslich. Aus der Lösung scheiden sich beim Stehen nur Spuren von Flocken aus. Durch Fraktionierung des Öles erhält man ein Destillat, welches zum Teil Spindelöl-, zum Teil Maschinenöleigenschaften besitzt. Man erhält etwa 40 bis 50 Proz. eines oberhalb 210° im Vakuum bei 12,5 mm siedenden hellbraunen Destillationsrückstandes, der bei 100° eine Viskosität von etwa

2,5° E besitzt und als Zylinderöl verwendbar ist. Sollte dieses Öl bei gewöhnlicher Temperatur noch Spuren von Kristallen ausscheiden, so empfiehlt es sich, es einer nochmaligen Druckhydrierung bei Gegenwart von etwa 2 bis 3 Prozent Nickeloxyd zu unterwerfen.

Will man den Anteil der leichteren Öle durch Abbau der hochmolekularen Produkte vermehren, so läßt man die Druckhydrierung bei Temperaturen von etwa 400 bis 420 oder, falls das Ausgangsmaterial es gestattet, bei noch höheren Temperaturen stattfinden.

Beispiel 3: Man erhitzt 100 kg eines Destillates aus Brikettpech (Erweichungspunkt 60°), welches von etwa 280 oder 290° (17 mm Quecksilbersäule) bis etwa 360 oder 370° siedete und in einer Ausbeute von etwa 25 Proz. aus dem Pech neben 35 Proz. niedriger siedendem Destillat gewonnen wurde, mit etwa 20 kg Magnesium- oder Magnaliumpulver unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 1 angegeben. Man erhält ein zähflüssiges helles Öl, aus dem man 40 Proz. leichter siedende Anteile der Putz-, Spindel- und Maschinenölfraction des Petroleums abdestilliert, und als Rückstand ein homogen bleibendes, rötlichgelbes Zylinderöl mit der Viskosität von etwa 2,5° E (+ 100°) und dem Flammpunkt von etwa 210°. Da dieses Öl in 60 Proz. Ausbeute aus dem hochsiedenden, kolophoniumharten Pechdestillat, letzteres in 25 Proz. Ausbeute aus dem Pech, gewonnen wurde, so wird ersteres in etwa 15 Proz. Ausbeute aus dem Pech und, da dieses etwa 50 Proz. des Rohteeres ausmacht, in etwa 7,5 Proz. Ausbeute aus Rohteer gewonnen. Zur Verwertung der 40 Proz. des bei der Pechdestillation in der Retorte zurückbleibenden Glaspeches mit dem Erweichungspunkt von etwa 230° kann man in diesem die erwähnten 35 Prozent niedriger siedendes Pechdestillat (Siedepunkt 200 bis 280 oder 290° bei etwa 17 mm Quecksilbersäule) lösen und auf diese Weise ein Brikettpech vom Erweichungspunkt von etwa 70° erhalten, so daß auf diese Weise bei der Zylinderöldarstellung aus Brikettpech keinerlei lästige Nebenprodukte abfallen.

Man kann in dem vorliegenden Verfahren die Behandlung mit Wasserstoff abkürzen, insbesondere bei Anwendung von aromatischen, kristallinen Produkten und den Bitumina, indem man die Hydrierung nur so weit eintreten läßt, daß die Substanzen einen homogenen, amorphen Aggregatzustand erreichen, in dem sie aber noch so ungesättigt sind, um polymerisierbar und als Anstrichmittel oder als Lackgrundlage brauchbar zu sein. Läßt man z. B. in Beispiel 3 die Hydrierung nur etwa 20 Stunden dauern, so erhält man ein homogenes, bei gewöhnlicher Temperatur noch festes Harz, das als Lackgrundlage verwertet werden kann.

5. Schmieröle aus Braunkohlengeneratorsteer mittelst eines neuen Destillationsverfahrens.

Bekanntlich gehört der Braunkohlengeneratorsteer zu einer der am schwierigsten destillierbaren Flüssigkeiten. Franz Fischer hat sich in der Zeitschrift „Stahl und Eisen“ 1916, Seite 549 mit der Destillierbarkeit und Aufarbeitung dieses Produktes befaßt mit dem Ergebnis, daß es nicht möglich sei, dieses nach den üblichen Verfahren direkt zu destillieren. Da es nun für die Beschaffung von Rohmaterialien, insbesondere für die Schmierölfabrikation und Paraffingewinnung, von Wert war, auf einem einfacheren Wege

die billige Quelle des Braunkohlengeneratoreers zu erschließen, arbeitete H. W. Klever ein neues direktes Destillationsverfahren aus, welches in zwei Abschnitten verläuft. Er fand neu, daß man Braunkohlengeneratoreer glatt auf direktem Wege destillieren kann, wenn man ihn im ersten Abschnitt des Verfahrens ungefähr auf 100° erwärmt und nun das Wasser allmählich im steigenden Vakuum wegdestilliert, wobei anfänglich zweckmäßig ein Druck von etwa 200 bis 250 mm Quecksilbersäule herrscht. Man verstärkt dann langsam das Vakuum und kann so, ohne daß Schäumen eintritt, schließlich ein Vakuum von 15 bis 16 mm Quecksilbersäule erreichen und so in kurzer Zeit alles Wasser zugleich mit niedriger siedenden Anteilen des Öles überreiben. Die Wirkung kann man verstärken, indem man zugleich einen Strom indifferenten Gase oder einen Dampf- oder Luftstrom in die Flüssigkeit einleitet, starke Überhitzung desselben aber vermeidet. Man kann auch das Wasser aus dem etwa auf 100° erhitzten Teer ohne Vakuum nur durch den Gas- oder Dampfstrom überreiben. Dies nimmt indessen längere Zeit in Anspruch.

Hierauf wird in dem zweiten Abschnitt des Arbeitsganges im Vakuum weiter destilliert. Da der Braunkohlengeneratoreer die Eigenschaft hat, beim Erhitzen über 100° aus sauerstoffhaltigen Verbindungen spontan Wasser abzuspalten, so tritt in diesem zweiten Abschnitt der Destillation wiederum leicht Schäumen auf. Diesem Übelstand begegnet man dadurch, daß man den von beigemengtem Wasser im ersten Abschnitt des vorliegenden Verfahrens befreiten Teer auf etwa 180 bis 200° (gegebenenfalls auch höher) erhitzt, dann das Vakuum langsam einsetzen läßt und auf diese Weise zunächst wenig Wasser und dann die niedriger siedenden Anteile bei gleicher Temperatur der Flüssigkeit mit immer stärker werdendem Vakuum abdestilliert. Insbesondere läßt man zu Anfang sich das Vakuum nur ganz allmählich verstärken, damit das entstehende Wasser kein plötzliches Übersteigen veranlaßt. Hat man ein Vakuum von etwa 15 bis 17 mm Quecksilbersäule erreicht, so ist von nun ab im allgemeinen die Gefahr des Schäumens nicht mehr vorhanden, und man kann ohne weiteres bis auf Glaspech oder Koks im Vakuum zu Ende destillieren. Zur Beschleunigung der Destillation kann man jetzt auch einen Gas- oder Dampfstrom, gegebenenfalls in überhitztem Zustande, durch die Destillierflüssigkeit leiten. Starke Überhitzung desselben ist aber erst dann zweckmäßig, wenn die Gefahr des Schäumens in der beschriebenen Weise überwunden worden ist.

Es gelingt auf diese Weise, den äußerst schwierig zu destillierenden Braunkohlengeneratoreer im Vakuum bis auf Koks glatt zu destillieren. Bei gewöhnlichem Druck gelingt dies, ohne daß man besondere Maßnahmen anwendet, wie z. B. Destillation unter Zugabe von Benzol, nicht. Man erhält bei der Vakuumdestillation des Braunkohlengeneratoreers gegenüber derjenigen unter gewöhnlichem Druck eine erheblich bessere Ausbeute an Destillat und Fraktionen von größerer Reinheit, besserer Farbe und Geruch. Die erhaltenen niedriger siedenden Destillate sollen als Heizöle, die höher siedenden, soweit sie nicht schon an sich Schmiermittel sind, zur Paraffingewinnung, und die Filtrate der Paraffinpressung als Ausgangsprodukte zur Schmieröldarstellung dienen. Natürlich kann der im ersten Abschnitt der Destillation entwässerte Rohteer als solcher für die üblichen Zwecke verwendet werden. Das Verfahren ist F. W. Klever (Köln) mit D. R. P. 337784, Kl. 12r, vom 30.9.1916, ausg. 7. 6. 1921 geschützt. Chem. Zentralbl. 1921.

Anhang:

An das Seite 87 beschriebene Hydrierungsverfahren des D. R. P. 301773 knüpft das D. R. P. 337099, Kl. 12 o vom 12. 9. 1919, ausg. 23. 5. 1921, (Chem. Zentralbl. 1921, IV, 543) H. W. Klever's an. Dieses Verfahren zur Gewinnung von Carbonsäuren und hydrierten organischen Verbindungen durch Hydrieren in Gegenwart von Alkali-, Erdalkalimetallen oder nahestehenden Metallen ist dadurch gekennzeichnet, daß man die hydrierten Produkte zwecks Beseitigung der Selbstentzündlichkeit mit Kohlendioxyd, zweckmäßig in feuchtem Zustand, behandelt.

Bei der Einwirkung dieser Metalle auf ungesättigte Körper bei hoher Temperatur entstehen metallorganische Verbindungen, wahrscheinlich gemäß dem Typus des Zinkmethyls, welche die unangenehme Eigenschaft besitzen, selbstentzündlich zu sein und die Filtration der hydrierten Öle zu einer Gefahr für den technischen Betrieb zu machen. Außerdem besteht die Möglichkeit der Entstehung anorganischer selbstentzündlicher Körper, wie z. B. von mit Wasserstoff übersättigten festen Lösungen der Metalle usw. Nach H. W. Klever kann man diese selbstentzündlichen Verbindungen auf einfache Weise dadurch zerstören, daß man das Hydriergut mit Kohlensäure behandelt. Denn bei der Berührung mit Kohlensäure werden die Metalle in Carbonate umgewandelt, welche bekanntlich gegenüber dem Sauerstoff der Luft indifferente Körper sind. Nebenher werden in geringer Ausbeute meistens Carbonsäuren erhalten. Die Bildung der letzteren aus organischen Metallverbindungen verläuft wahrscheinlich analog der von I. Thiele (Ber. d. D. chem. Ges. 34, S. 69) beobachteten Umwandlung von Cyclopentadienkalium in Dicyclopentadiencarbonsäure und Kaliumcarbonat bei der Berührung mit Kohlensäure. Daß sich auch andere definierte organische Metallverbindungen, wie z. B. diejenigen des Natriums, gegenüber Kohlensäure in analoger Weise verhalten, konnte Klever an dem Beispiele des Inden-Natriums zeigen, welches beim Behandeln mit Kohlensäure Natriumcarbonat und eine Inden-Carbonsäure lieferte. Es erscheint daher zweifellos, daß die während der Ausübung des vorliegenden Verfahrens verlaufenden Reaktionen, soweit ihnen metallorganische Verbindungen zugrunde liegen, ähnlicher Natur sind. Auch Monren hat in der Patentschrift 132802 aus Acetylnatriumverbindungen durch Einwirkung von Kohlensäure die entsprechenden Carbonsäureester erhalten.

Die nach dem vorliegenden Verfahren gewonnenen Säuren sind hochmolekular und können z. B. als Zusätze zu konsistenten Fetten in Form ihrer Metallsalze verwendet werden.

Beispiel: Eine Tonne mit metallischem Calcium oder metallischem Magnesium oder metallischem Natrium als Katalysatoren gemäß dem Seite 87 beschriebenen deutschen Reichspatent 301773 hydriertes, gelaugtes Pechdestillat wird aus dem Autoklaven in einen Agitator abgelassen und in demselben bei einer Temperatur, bei der das Öl dünnflüssig ist (etwa 50 bis 100°), so lange innig mit Kohlensäure (die man am besten im feuchten Zustand anwendet) gemischt, bis der Filterrückstand einer filtrierten, mit einem Lösungsmittel (z. B. Benzol) verdünnten Probe keine Selbstentzündlichkeit mehr zeigt. Die Einwirkungszeit ist je nach der Art des angewandten Ausgangsmaterials verschieden. Sie beträgt z. B. für ein hydriertes Steinkohlenteerpechdestillat etwa 2 Stunden. Die Reaktion kann durch Zugabe von Lösungsmitteln zum

hydrierten Öle, welches die Ausflockung der kolloidgelösten selbstentzündlichen Verbindungen erleichtert, ferner durch Anwendung von Kohlensäure unter Druck unterstützt werden. Die entstandenen Säuren werden in Form ihrer Salze erhalten. Sie werden von dem Öle, welches seine Selbstentzündlichkeit verloren hat, durch Filtration getrennt, und auf übliche Weise aufgearbeitet. Ausbeute aus einer Tonne hydriertem Öl: 5 bis 10 kg Säuren. Dieselben haben braune Farbe, sind amorph und besitzen die Konsistenz von Asphalt-säuren. Es kommt vor, daß die Ausbeute an Säuren noch geringer wird und sogar ganz verschwindet. Im letzteren Falle ist wohl anzunehmen, daß die Selbstentzündlichkeit des Hydriergutes nur von organischen Verbindungen bewirkt wurde.

Hiermit möge der Bericht über die in der Abteilung für Chemie der Technischen Hochschule Fridericiana zu Karlsruhe in den letzten zehn Jahren über Bitumen, Erdöl, Ölschiefer und künstliche Schmieröle ausgeführten Untersuchungen abgeschlossen sein.

Autorenverzeichnis.

Zu Seite 1—93.

- Aisinmann, S. 26.
 Albrecht, E. 12, 26, 32.
 Albrecht, G. 27.
 Albrecht, M. 26.
 Albrecht, R. 6.
 Alexejew, W. 9.
 Antropoff, A. v. 65.
 Arnold 83, 86.
- Bader, A. F. 6.
 Bader, C. 22.
 Bauer, A. 16.
 Bauer, F. W. 17.
 Bauermeister, M. 66.
 Becker, W. 19.
 Beger, M. 14, 18.
 Behagel 1.
 Beiersdorf, F. 41.
 Berlinerblau, J. 26.
 Bernstein, Al. 8.
 Berthelot, M. 19.
 Berthold, H. E. 15.
 Bethge, H. 15.
 Bilfinger, R. 70.
 Birnbaum, K. 2, 3, 4, 23.
 Bobrzynski, S. 14, 30, 38, 40.
 Bolley, P. A. 4, 23.
 Bonacossa, A. 65.
 Böhm, M. 9.
 Bredig, Gg. 70.
 Broniatowski, H. 19.
 Bunte, H. 2, 23, 64.
- Camerana, E. 27.
 Czakó, E. 13, 26, 47.
- Dengler, L. 16.
 Dieckhoff, E. 3, 21.
 Dorant, K. 17.
 Dziechcinski, v. 42, 47.
- Ebstein, W. 26.
 Ecker, A. 1.
 Edeleanu 48, 49, 57.
 Eisenhut, A. 70, 72.
 Eisenstein, S. 56.
 Eitner, P. 2, 83, 86.
 Elöd, E. 53, 55.
 Emmerling, A. 3, 15, 16.
 Engler, A. 17.
 Engler, C. 1—6, 7—25, 26, 30—35, 36, 38ff., 44, 48, 53, 59, 62, 64f., 66, 68, 70.
 Erhard 49.
 Espenhahn, E. 65.
 Everding, W. 29.
- Frank, A. 24.
 Frankenstein, W. 19.
 Franzen, H. 57.
 Fenaroli 39, 40.
 Fischer, Fr. 30, 90.
 Flachs, A. 64.
 Forschner, W. 59.
 Freund, M. 41, 69.
- Geselleff, M. 86.
 Ginsberg 19.
 Gluud 30.
 Goulischambaroff, St. 26.
 Graefe, E. 27, 51, 57, 60.
 Grieg, A. 43.
 Grimm, J. 11.
 Großmann 71.
- Haaß, R. 8.
 Haber, F. 55.
 Halmai, B. 13.
 Hammer 21.
 Harries, C. 56, 63.
 Hasse, F. 27.
- Hassencamp, E. 16.
 Hauffé 1.
 Hebel, J. P. 1.
 Heimhalt, Edler von s. Höfer.
 Heine, H. 15.
 Heintz, W. 2.
 Herbing, J. 27.
 Herzog, O. 19.
 Holde, D. 12, 26.
 Holobek, J. 26.
 Höfer, H. Edler v. Heimhalt 4, 13, 26, 27.
 Höhnel, v. 31.
 Hubbuch, W. 54.
 Hviid, N. 26.
- Jacobsen 84.
 Janecke 15, 16.
 Jezioranski 11.
 Jochum, K. 43, 47.
- Kast, H. 17, 24, 26.
 Katz, H. 43, 47, 49, 65.
 Kessler, M. 65.
 Kiby, W. 17.
 Kirchhoff, G. 50.
 Kissling, R. 27, 28.
 Klever, F. W. 91.
 Klever, H. W. 31, 36, 56, 59, 60, 70—93.
 Klimont, J. 88.
 Klinge, C. 23.
 Kneis, E. 10.
 Koenig, A. 3, 21, 53, 58, 59, 62, 65.
 Koettnitz, C. 26.
 Kolbe 56.
 Kollbye, H. 53.
 Koss, A. K. 13, 39.
 Köhler, H. 26.

Krey, H. 14, 30.
Kronstein, A. 17, 35—38,
69, 75.
Kügler 31.
Kunkler, Alb. 10.

Landgren, D. 43, 65.
Lautenschläger, L. 65, 68,
70.
Lauterbach, E. 56.
Le Blanc 24.
Lehmann, Th. 11.
Leist, A. 15.
Levin 9.
Liebmann, S. 39.
Lisenko 10.
Loew, E. 16.
Lossen, C. F. 26.
Ludwig, A. 12.
Lüttgen, A. 43, 51, 52, 65.
Lützkendorf, G. 50, 51.

Maljaroff, L. W. v. 52.
Markusson 40.
Majmon, H. 17.
Mendel, J. 27.
Meyer, R. 29.
Meyerheim, G. 26.
Molinari 39, 40.
Muck, J. 26.
Mühlhäuser 23.

Nallinger, F. 26.
Nasse, O. 17.
Nastjukoff 47.
Neubronner, K. 43, 49, 65.
Neumann, B. 12.
Noelting, F. 11.
Northrope, J. D. 27.

Ostwald, W. 70.
Otten, G. 10.

Payen, H. 4, 22.
Peter, M. 42, 43, 44; s. a.
Frau Tausz.
Peter, W. 42, 49, 51.
Pfeiffer, K. 14, 27, 31, 36,
52, 58, 65, 66—70.
Pfeiffer, P. 5, 69.
Pregl 52.
Prutzmann 51.
Putnoký, N. v. 42, 45.

Rakusin, M. A. 29.
Raky 32.
Rassow, B. 29.
Redwood, B. 9.
Riehm, P. 16.
Rognaas, J. 43.
Rosenberg, I. 52, 57.
Rostin 53.
Rosumoff 17.
Routala, O. 13.
Röderer, W. 40.
Rupp, G. 2, 23.

Schestopal, C. 16, 18.
Schmidt, A. v. 26.
Schmidt, P. F. 29.
Schmidt, v. 31, 36.
Schnabel, E. 43, 47, 49.
Schneider, C. 11, 44.
Schwarz, P. 27.
Seeger, W. 65.
Seeligmann 35.
Seidner, G. 10.
Seitz, A. 86.
Severin, E. 14, 30.
Siefert 59.
Sieveking, H. 3, 20, 21.
Singer, L. 11, 26, 27.
Skjelkvale 65.
Staudinger, H. 14, 53.
Stark, J. 55.
Steigert, M. 31, 58.
Steinkopf, W. 13, 14, 36,
38—41, 50, 66—70.

Stern, E. 59.
Steude, M. 16.
Stohmann, F. 4, 22.
Strippelmann, L. 9.
Strutt 55.
Stüber, A. 43, 48, 49.
Stürmer, E. 35.
Szajnocha 33.

Tanasescu, J. 27.
Tausz, J. 14, 27, 30, 34, 36,
41, 42—52, 53, 64, 65.
Tausz, M. 27, 64; s. a. Peter.
Terres, E. 27.
Thiele, J. 92.
Trachsel, H. 53.

Ubbelohde, L. 4, 12, 14, 26,
27, 48, 52, 56, 83, 86.
Umansky 10.

Vohsen 21.
Volkhausen, L. 15.

Warth 2.
Weber, F. A. 20.
Weißberg, J. 3, 18, 19.
Weithöner, R. 53.
Weltzien 1, 15.
Wild, W. 18.
Windaus 39.
Winternitz, H. 39, 40, 51.
Wischin, R. A. 26.
Wolf, H. 43, 46, 50, 51.
Wolf, J. 24.
Wolff, H. 27.
Wolynski, A. 40.
Wöhler, L. 19, 24.
Wöhrle, E. 16.
Wyganowsky, J. v. 43.

Zelinsky 45.
Zielke, O. 16.
Zollinger 65.

Sachregister.

Zu Seite 26—93.

A.

Abietinsäure Salze, Lösung in Mineralöl 85f.
 Acetonöl, Zusatz zu Schmieröl 85.
 Acetylen, Überführung in Blausäure 55.
 Acetylnatrium, Einwirkung von Kohlendioxyd 92.
 Aktivität, optische (Asphalt) 41, (Erdöl) 38, 41.
 Aktiver Stickstoff 53, 55.
 Aldehyde, Bildung aus Mineralöl 57, Petroleum 54.
 Alkalien (Katalysatoren) 67, 78.
 Alkalibeständiges Linoleum 36.
 Alkalimetalle (Katalysatoren) 87, 88, 92.
 Alkohole, hochsiedende, Zusatz zu Schmierölen 84.
 Aluminium (Katalysator) 67, 75, 87, 88.
 Aluminiumbromid (Katalysator) 57.
 Aluminiumchlorid (Katalysator) 41, 57, 67, 71.
 Aluminiumoxyd (Katalysator) 71.
 Ameisensäure, Bildung aus Methan 54.
 Aminothiophen 51.
 Amylalkohol, Zusatz zu Schmieröl 85.
 Anthrazenöl, Verdickung zu Schmieröl 70; „vorbereitetes“ 83.

Apparate für Mineralöl-analyse 52.
 Asphalt (Literatur) 26, 27.
 Asphaltgehalt des Erdöls 51.
 Asphaltstein, optische Aktivität 41.
 Aromatische Kohlenwasserstoffe, Bestimmung, Isolierung, Nachweis 46, in Benzin 49, Petroleum 48; mit Essigsäureanhydrid 48, Kaliumpermanganat 49, Quecksilberazetat 47, Schwefeldioxyd 48, Trioxymethylen-Schwefelsäure 47; Verhalten gegen Bakterien 44, Glühentladung 54.
 Ätheressigsäuren, Bildung 59.
 Äthylen, Bestimmung 47; Überführung in Blausäure 55.
 Australische Schiefer 65.
 Ätzkali (Katalysator) 67, 78.

B.

Bakterien, Einwirkung auf Erdöl 43.
 Baryumhydroxyd (Katalysator) 78.
 Benzin, Olefingehalt 46, Pikrinsäuregrad 49, Vorkommen in Ölschiefen 34, 64.
 Benzole s. Aromatische Kohlenwasserstoffe.
 Benzylalkohol, Zusatz zu Schmierölen 85.

Benzyläther, Zusatz zu Schmierölen 85.
 Benzylazetat, Zusatz zu Schmierölen 85.
 Berbek-Erdöl 40.
 Bernstein, Bildung, Konstitution, Löslichkeit 30.
 Bibliographie (Erdöl und Verwandten) 26, (Ölschiefer) 64.
 Bitumen (s. a. Erdöl und Ölschiefer); Analyse 42; Einwirkung von Bakterien 43, Ozon 41; Einzelbestandteile 42; Entstehung 29; Hochdruckhydrierung 87; Konstitution 30; Literatur 26, 27, 64; Löslichkeit 30; Mikroanalyse 52; optische Aktivität 38, 41.
 Bituminöse Schiefer s. Ölschiefer.
 Blausäure, Bildung aus Stickstoff u. Kohlenwasserstoffen 54.
 Blei (Katalysator) 75, 87, 88.
 Bleipalmitat (Katalysator) 56.
 Blutkohle (Katalysator) 88.
 Brandschiefer 65.
 Braunkohlengeneratorteer, Destillation 90.
 Braunkohlenparaffinöl, Verdickung 66.
 Braunkohlenteeröl, Überführung in Carbonsäuren 57, Verdickung zu Schmieröl 66.

Braunkohlenteerpech, Hochdruckhydrierung 87.
 Braunkohlentreiböl, Entschwefelung 59.
 Braunschweiger Ölschiefer 64.
 Brikkettpsch, Umwandlung in Schmieröl 89.
 Buchdruckfirnis 37.
 Butadien, Bildung aus Erdöl 53.
 Butylen, Nachweis 47.

C.

Cannelkohlenbitumen, Löslichkeit 30.
 Carbonsäuren, Bildung aus Paraffin 56, Petroleum 54, Teerphenolen 59, Teerölen 92; s. a. Seifenersatz.
 Chlorwasserstoff (Katalysator) 67.
 Cholesterinhypothese 39.
 Chrompalmitat (Katalysator) 56.
 Chromseife, Lösung in Teeröl 84.
 Colorimeter 52.
 Copal, Bildung, Konstitution, Löslichkeit 30.
 Cyclohexanol, Zusatz zu Schmierölen 85.
 Cyclohexanon, Zusatz zu Schmierölen 85.
 Cycloolefine, Nachweis 46.
 Cyclopentadienkalium, Einwirkung von Kohlendioxyd 92.

D.

Dammar, Bildung, Konstitution, Löslichkeit 30.
 Dehydrierung mit Pd 45.
 Desodorisierung 59, 62.
 Digitoninreaktion 39.
 Diolefine, Formolitreaktion 47.
 Druckfirnis 37.

E.

Edeleanu-Verfahren 48, 60.
 Eichenrinde, Suberingehalt 31.

Engler-Festschrift.

Eisen (Katalysator) Drehschpäne 82, Pulver 67, 74, 75, 78.
 Eisenchlorid (Katalysator) 67, 71.
 Eisenoxyd (Katalysator) 75, 78.
 Elektrische Glimmentladung, Einwirkung auf Kohlenwasserstoffe 53.
 Elektrosynthesen im Lichtbogen 54.
 Entschwefelung 88, Desodorisierung 59, 62.
 Erdalkalimetalle (Katalysatoren) 87.
 Erdgas 26, 27.
 Erdöl, Analyse 26, 42; Asphaltgehalt 51; Bibliographie 26; Bildungsgeschichte 29, 32, 38; Chemie 26; Edeleanu-Verfahren 48; Einschlüsse in Muscheln 32, 35; Einwirkung von Bakterien 43, Ozon 41; Einzelbestandteile 42; Entstehung 29, 32, 38; Geologie 26; Gewinnung 26; Koksgehalt 51; Merkurierungsgrad 51; optische Aktivität 38, 41; Physik 26; Prüfung 26; pyrogene Zersetzung 53; Schwefelverbindungen 50; Technologie 26, 27; Terpengehalt 50; Transport 26; Verwendung 26; Vorkommen in Ölschiefern 34, 64; Wirtschaftsbetrieb 27.
 Erdölpech, Lösung in Teer 86.
 Erdölprodukte 26; s. a. Benzin, Paraffin, Petroleum, Schmieröl usw.
 Erdpech 27.
 Erdwachs 27.
 Essigsäureanhydrid, Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe 48.
 Estländische Schiefer 65.

F.

Fette, Bituminierung 30.
 Fettsäuren, Bildung bei Bituminierung 30; s. a. Carbonsäuren u. Seifenersatz.
 Fettseifen, Lösung in Teeröl 83.
 Fischöle als Firnisersatz 37.
 Flockengraphit (Katalysator) 88.
 Floridaerde (Katalysator) 71.
 Formolitreaktion 47.
 Fraktionieraufsatz 52.
 Fullererde (Katalysator) 87, 88.

G.

Geruchverbesserung von Ölen 59, 62.
 Gesättigte Kohlenwasserstoffe s. Naphtene u. Paraffine.
 Gogor-Erdöl 40.
 Graphit (Katalysator) 87f.
 Graphitschmierung 81.

H.

Hartasphalt, Bestimmung, Koksbildung 51.
 Harze, Bituminierung 30.
 Harzöl, Hochdruckhydrierung 87.
 Harzsäuren, Bildung bei Bituminierung 30.
 Harzseifen, Lösung in Teeröl 83.
 Heringstran als Firnisersatz 37.
 Hexan, Benzolgehalt 47; Dehydrierung 45; Reindarstellung 46; Zersetzung durch elektrische Entladung 58.
 Hochdruckhydrierung 86.

I. J.

Inden-Natrium, Einwirkung von Kohlendioxyd 92.
 Java-Erdöl 39.

K.

Kadmium (Katalysator) 87.
 Kadmiumchlorid (Katalysator) 71.

Kaliumhydroxyd (Katalysator) 67, 78.

Kalzium (Katalysator) 92.

Kalziumchlorid (Katalysator) 67.

Kalziumhydroxyd (Katalysator) 78.

Kaolin (Katalysator) 71.

Katalyse 70.

Katalysatoren, Kondensationsmittel und Kontaktsubstanzen, Alkalien 67, 78; Alkalimetalle 87, 88, 92; Aluminium 67, 75, 87, 88; Aluminiumbromid 57; Aluminiumchlorid 41, 57, 67, 71; Aluminiumoxyd 71; Ätzkali 67, 78; Bariumhydroxyd 78; Blei 75, 87, 88; Bleipalmitat 56; Buttkohle 88; Chlorwasserstoff 67; Chrompalmitat 56; Eisen (Drehspäne) 82, (Pulver) 67, 74, 75, 78; Eisenchlorid 67, 71; Eisenoxyd 75, 78; Erdalkalimetalle 87, 88, 92; Flockengraphit 88; Floridaerde 71; Fullererde 87, 88; Graphit 87f; Kadmium 87, 88; Kadmiumchlorid 71; Kaliumhydroxyd 67, 78; Kalzium 92; Kalziumchlorid 67; Kalziumhydroxyd 78; Kaolin 71; Kieselgur 40, 67, 71; Kobalt 75; Kobaltpalmitat 56; Kohle 87, 88; Kupfer 74, 75, 87, 88; Kupferchlorür 71; Magnalium 90; Magnesium 87, 88, 92; Magnesiumhydroxyd 78; Manganpalmitat 56; Manganstearat 56; Metallhydroxyde 64, 78; Metalloxyde 75, 78; Natrium 92; Natriumhydroxyd 78; Naturkupfer C 67; Nickel 57, 75, 88; Nickeloxyd 80; Nickelpalmitat 56; Palladium-

schwarz 45; Phosphor-pentoxyd 67; Platinmetalle 88; Quarzpulver 71; Quecksilberpalmitat 56; Silber 87, 88; Zink 75, 87, 88; Zinkchlorid 67, 71; Zinn 87, 88; Zinntetrachlorid 67.

Kautschuk aus Erdölprodukten 53.

Kieselgur (Katalysator) 40, 67, 71.

Kobalt (Katalysator) 75.

Kobaltpalmitat (Katalysator) 56.

Kobylany-Erdöl, Koksahl 51.

Kohle (Katalysator) 87, 88.

Kohlenwasserstoffe, Einwirkung von Bakterien 44; Umsetzung in elektrischer Glimmentladung 53; Verhalten gegen Quecksilberazetat 50; Vorkommen in Erdöl 42; s. a. Benzole, Naphtene, Olefine, Paraffine.

Koeti-Erdöl 40.

Koks, Bildung aus Asphalt 51.

Kondensationsmittel s. Katalysatoren.

Kontaktsubstanzen s. Katalysatoren.

Kork, künstlicher 31.

Kuckersit 65.

Kupfer (Katalysator) 74, 75, 87, 88.

Kupferchlorür (Katalysator) 71.

Kupferdruckfirnis 87.

L.

Lackfirnis 37.

Ledok-Erdöl 40.

Leinölfirnisersatz 36.

Liasschiefer s. Ölschiefer.

Lignin 31.

Lindenrinde, Suberingehalt 31.

Lindensamenöl 59.

Linoleum, alkalibeständiges 36.

Lösungsgleichgewicht bei Teeröl 79.

Luftverbesserung 59, 62.

M.

Magnalium (Katalysator) 90.

Magnesium (Katalysator) 87, 88, 92.

Magnesiumhydroxyd (Katalysator) 78.

Manganpalmitat (Katalysator) 56.

Manganstearat (Katalysator) 56.

Mendoza-Erdöl, Koksahl 51; opt. Aktivität 38ff.

Menilitschiefer 33.

Merkuriazetat 46.

Messeler Gasöl, Desodorisierung 62; Überführung in Carbonsäuren 57; Verdickung zu Schmieröl 66.

Metallhydroxyde (Katalysatoren) 64, 78.

Metallorganische Verbindungen, Einwirkung von Kohlendioxyd 92; Vorkommen in künstlichen Schmierölen 92.

Metalloxyde (Katalysatoren) 75, 78.

Methane s. Paraffine.

Methan, Überführung in Blausäure 54; Verhalten in der Glimmentladung 54.

Migration des Erdöls 33.

Mikroanalytische Bitumenanalyse 52.

Mikroben, Einwirkung auf Erdöl 43.

Mikroorganismen, Einwirkung auf Erdöl 43.

Minattitlan-Erdöl, Koksahl 51.

Mineralöl, Hochdruckhydrierung 87; Literatur 26, 27; Verdickung 66; s. a. Erdöl bzw. dessen Produkte.

Molekülverbindungen, organische 69.

N.

Nachkristallisieren bei
Schmierölen 82.
Naphtalinablauföl 81.
Naphtene, Dehydrierung
45; Einwirkung von
Bakterien 44; Formolit-
reaktion 47; Löslichkeit
in Schwefeldioxyd 48;
Nachweis 46; Reindar-
stellung 44; Trennung
von Paraffinen 44.
Naphtensaure Salze, Lösung
in Mineralöl 83.
Natrium (Katalysator) 92.
Natriumhydroxyd (Kataly-
sator) 78.
Naturkupfer C (Katalysa-
tor) 67.
Nickel (Katalysator) 57, 75,
88.
Nickeloxyd (Katalysator) 80.
Nickelpalmitat (Katalysa-
tor) 56.
Niederelegenen, Erdölvor-
kommen 34.
Nitrothiophen 51.

O.

Öldämpfe, Beseitigung 59,
62.
Olefine, Einwirkung von
Bakterien 44; Nachweis
46.
Ölsäure Salze, Lösung in
Mineralöl 84.
Ölschiefer 64; Benzingerhalt
34, 64; Entstehung, Ex-
traktion 30; Übergang
in Erdöl 32.
Optische Aktivität (Asphalt)
41, (Erdöl) 38, 41.
Organoide, Konstitution
der fossilen 30; s. a.
Bitumen.
Ozon, Einwirkung auf
Mineralöl 56, 60, 61, 62.

P.

Palladiumschwarz, Her-
stellung 45; Katalysator
45.
Paraffin, Oxydation zu

Fettsäuren 56; Einwir-
kung von Bakterien 43.
Paraffinbakterium 44.
Paraffine (Paraffinkohlen-
wasserstoffe), Dehydrie-
rung 45; Einwirkung
von Bakterien 43; Lös-
lichkeit in Essigsäure-
anhydrid 48, in Schwefel-
dioxyd 48; Trennung
von Naphtenen 44.

Patente (D.R.P.)

Nr. 170788, Seite 36;
" 204398, " 36;
" 252375, " 50;
" 255394, " 51;
" 257462, " 51;
" 261070, " 83;
" 265172, " 53;
" 297203, " 51;
" 301773, " 87;
" 301774, " 71;
" 301775, " 73;
" 301776, " 75;
" 301777, " 76;
" 302444, " 79, 82;
" 302544, " 36;
" 302838, " 51;
" 310634, " 79;
" 310713, " 81;
" 331504, " 83;
" 337099, " 92;
" 337157, " 84;
" 337784, " 91.

Pechelbronner Erdöl, Koks-
zahl 51.

Pechelbronner Erdölglas,
Äthylengehalt 47.

Pechöle, Verdickung zu
Schmierölen 75, 76.

Pechrückstände, Hoch-
druckhydrierung 86.

Petroleum = Leuchtpetro-
leum (Roherdöl siehe
Erdöl); Benzolgehalt 48;
Colorimeter 52; Einwir-
kung elektrischer Ent-
ladung 54, 58; Olefin-
gehalt 46; Überführung
in Carbonsäuren 54.

Petroleumpech, Hochdruck-
hydrierung 87.

Phellonsäure 31.

Phosphorpenoxyd (Kata-
lysator) 67.

Phosphorreaktion 47.

Pikrinsäuregrad 49.

Platinmetalle (Katalysa-
toren) 88.

Polymerisation, Depoly-
merisation 30, 31, 35, 69,
75.

Polymerisationsprodukte
(Definition) 36.

Polymere Stoffe 36.

Polymethylene s. Naphtene

Posydonomyenschiefer s.
Ölschiefer.

Propylen, Nachweis 47.

Putzöl, Oxydation 58.

Pyrogene Zersetzung von
Mineralölen 53.

Pyropissit, Bildung, Kon-
stitution, Löslichkeit 30.

Q.

Quarzpulver (Katalysator)
71.

Quecksilberazetat, Einwir-
kung auf Äthylen 47,
Benzole 47, Olefine 46,
Terpene 50.

Quecksilberpalmitat (Kata-
lysator) 71.

R.

Raffination (Edeleanu) 48;
(Rostin) 53.

Reutlinger Schiefer 64.

Roengkoet-Erdöl 39.

Roherdöl s. Erdöl (Petro-
leum = Leuchtpetro-
leum).

Rohkresol, hydriertes, Zu-
satz zu Schmierölen 85.

Rohnaphtol, hydriertes, Zu-
satz zu Schmierölen 85.

Rostins Raffinationsver-
fahren 53.

Roth-Malsch, Erdölvor-
kommen 32.

S.

Schieferbitumen s. Bitumen.

Schieferöl, Allgemeines 64;
Desodorisierung 62;

- Schieferöl, Pikrinsäuregrad 49; Verdickung zu Schmieröl 66 ff.
- Schmieröle, Einwirkung auf Bakterien 43.
- Schmieröle, künstliche 66 bis 98 (aus Braunkohlen-generatorteer 90, Mineralöl 66, 83, Pechrückständen 86, Steinkohlen-teer 66, 70, 83, 86); Herstellung durch Druckerhitzung 70, 73, einfaches Erhitzen 70, Hochdruckhydrierung 86, Kondensationsmittel (s. d.) 66, langsame Destillation 70, Luftzutritt 75, Rückflußkochen 70, 73, Zusätze 83 (Alkohole 84, Erdölpech 86, Fettseifen 83, Graphit 86, Harzseifen 83, Naphtensaure Salze 83); Farbe 87; Kristallausscheidungspunkt 79; Selbstentzündlichkeit 92; Viskositätsträger 72, 77.
- Schwefeldioxyd, Einwirkung auf Erdöl 48; Isolierung von Benzolen 48.
- Schwefelverbindungen des Erdöls 50; Desodorisierung 59, 62; Entfernung 88.
- Schwelkohlenbitumen, Bildung, Konstitution, Löslichkeit 30.
- Seifen, Zusatz zu Schmieröl 83.
- Seifenersatz aus Baumrinde 58, Gerberlohe 58, Lindensamenöl 59, Paraffin 56, Suberin 31, Teerphenolen 59.
- Selbstentzündlichkeit künstlicher Schmieröle 92.
- Selbstpolymerisation 69.
- Silber (Katalysator) 87, 88.
- Spindelöl, Überführung in Carbonsäuren 57.
- Stearinsäure Salze, Lösung in Teeröl 84.
- Steindruckfirnis 37.
- Steinkohlenbitumen, Bildung, Konstitution, Löslichkeit 30.
- Steinkohlenkoksteeröl, Verdickung zu Schmieröl 81.
- Steinkohlenmondgasteeröl, Verdickung 81.
- Steinkohlenteeröl, Verdickung 66, 70.
- Steinkohlenteerpech, Hochdruckhydrierung 87; Umwandlung in Schmieröle 75.
- Stickstoff, Aktivierung 53, 55.
- Suberin 31, 58.
- T.**
- Teerfettöl, Verdickung zu Schmieröl 70; „vorbereitetes —“ 79.
- Teeröle, Hochdruckhydrierung 86, Verdickung 66.
- Teerphenole, Verwertung 59.
- Terpene, Nachweis in Erdöl 50.
- Terpentinölersatz aus Erdöl 53; Reinheitsprüfung 49.
- Terpineol, Zusatz zu Schmieröl 85.
- Thiophene 50.
- Tiefemperaturschwelung (Ölschiefer) 65.
- Toluol, Isolierung aus Erdöl 48; Verhalten in der Glimmentladung 54.
- Torbanit 65.
- Tran (Firnisersatz) 37.
- Trioxymethylen - Schwefelsäure 47.
- Tumenolsäure, Überführung in Carbonsäure 57.
- U.**
- Ubstadter Erdöl 31.
- Ulmenborke, Suberingehalt 31.
- V.**
- Viskositätsträger künstlicher Schmieröle 72, 77.
- Vorbereitetes Anthracenöl 83.
- Vorbereitetes Teerfettöl 79.
- W.**
- Wachse, Bituminierung 30.
- Weichasphalt, Koks-bildung 51.
- Weidenrinde, Suberingehalt 31.
- Wollfettsaures Aluminium, Lösung in Teeröl 84.
- Wonotjolo-Erdöl 40.
- X.**
- Xylol, Bestimmung in Erdöl 94; Isolierung aus Erdöl 48.
- Z.**
- Zink (Katalysator) 75, 87, 88.
- Zinkchlorid (Katalysator) 67, 71.
- Zinkdruckfirnis 37.
- Zinn (Katalysator) 87, 88.
- Zinntetrachlorid (Katalysator) 67.
- Zylinderöle, Einwirkung von Bakterien 43.
- Zylinderöle, künstliche 86.

300670564

18. Nov. 1974 Fe



N11< 49049726 090

UB Karlsruhe



58482

