kommenden, (d. h. bis jetzt bekannten) dementsprechenden Verbindungen bleiben nicht sehr dahinter zurück.

Da es außerdem noch viele Verbindungen gibt, die alle vier genannten Elemente enthalten, da ferner Schwefel und Phosphor noch als Bestandteile organischer Verbindungen nicht unwesentlich sind, so kann es im allgemeinen nicht mehr erstaunlich sein, daß die Abteilung der Kohlenstoffverbindungen so groß und mannigfaltig ist.

Die Gründe dafür sind bezeichnet: die Atome des Elements Kohlenstoff haben erstens eine verhältnismäßig hohe Wertigkeit (4:1 im Vergleich mit Wasserstoff) und zweitens die Fähigkeit, sich untereinander und mit anderen Atomen in der verschiedensten Art zu verbinden.

Aus der großen Zahl der organischen Verbindungen treten nun wieder einzelne Gruppen hervor, die besondere Bedeutung haben.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen beginnen wir die eingehendere Besprechung, indem wir die einfachsten Kohlenwasserstoffe ins Auge fassen.

Dies führt uns auf das Gebiet von

Erdgas, Erdöl und Erdwachs.

Das flüssige Produkt ist unter diesen dreien nicht nur das in größtem Maßstabe vorkommende, sondern auch das am meisten benutzte und verarbeitete. Obwohl diese Verarbeitung zu mehreren Produkten, deren technische Bedeutung näher zu kennzeichnen ist, führt, richtet sie sich doch in erster Linie auf Leuchtöle.

Diese ziemlich dünnflüssigen Öle, die aus rohem Erdöl für Lampenbeleuchtung hergestellt werden, sind Kohlenwasserstoffe, welche den allgemeinen Formeln C_nH_{2n+2}, und C_nH_{2n} entsprechen.

Über die Konstitution bleibt Näheres anzugeben.

Bezüglich des Kohlenstoffgehalts ist gleich zu bemerken, daß n mindestens gleich 7 ist, also schon Kohlenwasserstoffe C_7H_{16} in dieser Gruppe vorkommen. Hauptsächlich ist aber mit Dekanen und Dodekanen zu rechnen, d. h. mit Kohlenwasserstoffen, welche 10 bis 12 Atome Kohlenstoff enthalten.

Sie haben, wenn wir nach allgemeinem Plane die wesentlichen Eigenschaften betrachten, eine allen anderen voranzustellende Eigenschaft.

Das Verhalten, welches die außerordentlich große und wertvolle Benutzung dieser Kohlenwasserstoffe bedingt, ist folgendes.

Sie steigen in kapillaren Röhren auf und werden deshalb an Dochten, die aus kapillaren Röhren bestehen, mit der größten Leichtigkeit ent-

zündet, während sie sonst viel schwerer brennen. In einfacher Schale werden sie so schwer entzündet, daß der brennende Span darin erlischt. Sie sind also im allgemeinen Verkehr ungefährlich, im Vergleich mit Äther, mit Schwefelkohlenstoff und auch mit den niederen Kohlenwasserstoffen derselben Reihe.

Daraus leitet sich ab, worauf es in der Technik ankommt: die Brauchbarkeit, und zwar in diesem Falle allgemeinste Brauchbarkeit. Sie hängt mit einem gewissen Verhalten der Stoffe zusammen, welches, wie gleich hier hervortritt, in der chemischen Formel nicht immer seinen Ausdruck findet.

Der Docht oder ein Bündel kapillarer Glasröhren wirken, dadurch daß sie die Dampfbildung begünstigen. Denn diese Kohlenwasserstoffe bilden einen Meniskus, ziehen sich über die Rohrwände hin und verdunsten infolgedessen am Dochte stärker als in einem Glase, einer Schale usw. Der entstandene Dampf ist es also, welcher brennt.

Außerdem sind vorläufig noch folgende Eigenschaften voranzustellen, während anderes bei der Art der Trennung und Reinigung zur Sprache kommt.

Die Kohlenwasserstoffe, um welche es sich handelt, haben natürlich etwas verschiedene spezifische Gewichte. Sie sind aber alle leichter als Wasser. Im Wasser sind sie kaum löslich und chemisch in hohem Maße passiv; daher der Name »Paraffine« (von parum affinis).

Diese für Leuchtzwecke passenden Kohlenwasserstoffe findet man nicht einzeln und rein, sondern nur im Gemenge mit anderen. Es handelt sich also um die Rohstoffe, die zu ihrer Darstellung geeignet sind, d. h. um das

Vorkommen der Erdöle, welche sie enthalten. Diese sind in der Natur offenbar sehr verbreitet, aber nicht überall zugänglich. Es ist z. B. wahrscheinlich, daß unter Berlin eine Steinsalzschicht und unter dieser Erdöl ruht. Man wird sich aber wohl hüten, Berlin zu unterminieren, um beides hervorzuholen. Denn es gibt für beides geeignetere Orte. Was das Erdöl betrifft, so gibt es besonders zwei, vorläufig unerschöpfliche Vorkommen, von denen zunächst das kaukasische zu nennen ist.

Dieses Vorkommen hat seinen Mittelpunkt bei der in russischem Besitz befindlichen Stadt Baku.

Baku liegt am Südabhange des Kaukasus auf einer in das Kaspische Meer vorspringenden Halbinsel.

Das Vorkommen brennbarer Stoffe in dieser Gegend hat schon in uralter Zeit den Dienst der Feueranbeter begründet und war im römischen Altertum als Oleum petrae (Öl des Felsens) und Lucerna

ardens (brennend heiße Leuchte) bekannt. Durch die erste Bezeichnung, aus der »Petroleum« entstand, ist die Art des Vorkommens, durch die zweite die Eigenschaft, welche den Wert bedingt, bezeichnet.

Die brennbaren Öle treten teils regelmäßig und langsam, quellenartig hervor, teils plözlich und heftig, infolge des im Innern der Erde wieder und wieder sich herstellenden Gasdrucks.

Also neben Erdöl hat man Erdgas, welches ebenfalls brennbar ist und starken Druck während sehr langer Zeit ausgeübt hat. Der Gasdruck rührt hauptsächlich von dem Kohlenwasserstoff, CH_4, dem Methan her, welches ziemlich rein an vielen Stellen aus dem Innern hervorbricht. Früher ist dies namentlich auf dem Lande geschehen, und

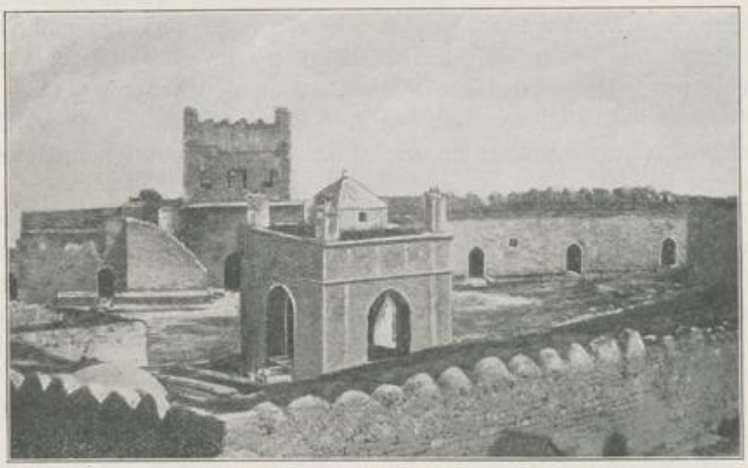

Fig. 99. Tempelruine von Baku.

dadurch ist »Feuer vom Himmel« gekommen. Die Gase haben sich durch Zufall, nämlich durch den Blitz, entzündet und den Menschen die Wohltat und die Macht des Feuers zur Erkenntnis gebracht, so daß sich darauf der Dienst der Feueranbeter begründet hat.

Diese haben, wie dort an den Ruinen des Tempels noch zu erkennen ist, Leitungen, d. h. gemauerte Kanäle, angelegt und das Feuer als etwas Heiliges unterhalten.

Die Tempelruine ist der kleine, viereckige Bau inmitten der neuen Fabrikanlage auf Figur 99.

Die Ausströmungen von Methan, überhaupt von brennbaren Gasen, sind auf dem Lande jetzt bedeutend seltener und schwächer, aber noch an einzelnen Stellen vorhanden. Besonders deutlich ist das Austreten des

Gases im Kaspischen Meere bei Baku. Dort erscheint es äußerlich, wie Entweichen von Kohlensäure in unseren Mineralquellen, als perlende Bläschen im Wasser, ist aber durch brennende Körper sofort zu entzünden und erlischt wieder vor dem Winde.

Man fährt also, wie ich es getan habe, abends auf das Kaspische Meer, sucht diese Stellen auf und verschafft sich ein eigentümliches Feuerwerk, indem man ein Bündel mit brennendem Werg aus geeigneter Entfernung hinschleudert. Bald hat man viele tanzende Irrlichter, bald ein einzelnes Fackeln und nicht lange nachher wieder Verlöschen; im ganzen ein Beweis, daß brennbare Gase fortdauernd — seit Jahrtausenden — entweichen.

Im Innern der Erde herrscht dieser Gasdruck offenbar weithin und allgemein vor. Er kommt durch zufällige Veränderungen an Stellen, wo man es gar nicht erwartete, zur Geltung, wie neuerdings bei Hamburg und bei Dirschau, namentlich aber infolge von Bohrungen auf »Oleum petrae«. Dann wird dieses je nach den Umständen mehr oder weniger emporgeschleudert.

So ist bei den ersten Bohrungen in der Gegend von Baku ein gewaltiges Hervorbrechen beobachtet worden, wobei das Öl 15 Meter hoch geschleudert wurde, in einer Menge, die stündlich 55 000 Kilogramm betrug. Man baut also einen Schacht über dem Bohrloch und macht eine Vertiefung, um die Hauptmenge des Öls aufzufangen. Für einige Zeit hält der Gasdruck vor, und damit beginnt die regelmäßige Gewinnung des Rohöls, die bis zur Erschöpfung der betreffenden Quelle dauert (vgl. Figur 100). Dort habe ich selbst eine Probe des rohen Erdöls gesammelt.

Die in frühester Zeit mit solchen mangelhaften Einrichtungen betriebene Gewinnung und Verarbeitung des Erdöls ist seit 1876 sehr entwickelt worden; namentlich haben die Gebrüder Nobel den Anstoß zu rationeller Verarbeitung gegeben, so daß 1883 schon etwa $^1/_2$ Million Zentner verarbeitet wurden und dazu etwa 400 Bohrlöcher im Betriebe waren. Die Rohöle werden durch eiserne Rohre in die Fabriken zur weiteren Verarbeitung geleitet.

Dazu kommt, daß das Kaspische Meer (Baku) mit dem Schwarzen Meere (Batum) nun durch eine Eisenbahn verbunden und das russische Eisenbahnnetz überhaupt genügend entwickelt worden ist, um die Produkte in den allgemeinen Verkehr zu bringen. Endlich hat man begonnen, die Rohöle von Baku durch Rohrleitungen nach Batum zu führen und dort zu raffinieren, so daß sie als fertige Produkte verschifft werden.

Kurz: das Vorkommen, welches viele Jahrhunderte hindurch nur

lokales Interesse hatte, ist jetzt von großer Bedeutung und wird durch die Karte (Fig. 101) näher bezeichnet.

Etwa 110 Millionen Doppelzenter werden jährlich nun dort gefördert, und über 2000 Bohrlöcher sind im Betrieb. Von diesen sind natürlich viele nur langsam auszubeuten. Das Öl wird nicht immer durch Gasdruck hoch emporgetrieben, sondern sammelt sich im Bohr-

Fig. 100. Austreten von Erdöl bei Baku.

loch und wird von dort geschöpft. Dazu dienen sogenannte Löffel, d. h. lange starke Rohre, die unten eine selbsttätige Verschlußvorrichtung haben und in das Bohrloch leer niedergeführt werden, um mit Öl gefüllt wieder emporgeschafft zu werden (vgl. Fig. 102).

Es ist also viel mechanische Arbeit erforderlich.

Im Jahre 1899 wurden von den Berliner Elektrizitätswerken große Drehstromdynamomaschinen, welche den Bohrarbeiten usw. dienen, aufgestellt. Diese werden von Dampfmaschinen getrieben, und die

Heizung der Dampfmaschinen erfolgt, wie diejenige aller Dampfschiffe, Eisenbahnen usw. in der dortigen Gegend, nicht mit Kohlen, sondern mit dem Rückstand von der Verarbeitung des Erdöls, mit dem sogenannten Masut.

Diese Heizung ist nicht nur so gut wie kostenlos in dem Zusammenhange dort, sondern, wo sie überhaupt möglich ist, anzustreben. Denn die dicken Rückstandsöle haben, da sie Kohlenstoff und Wasserstoff in hochmolekularer Verbindung enthalten, bedeutende Verbrennungstempera-

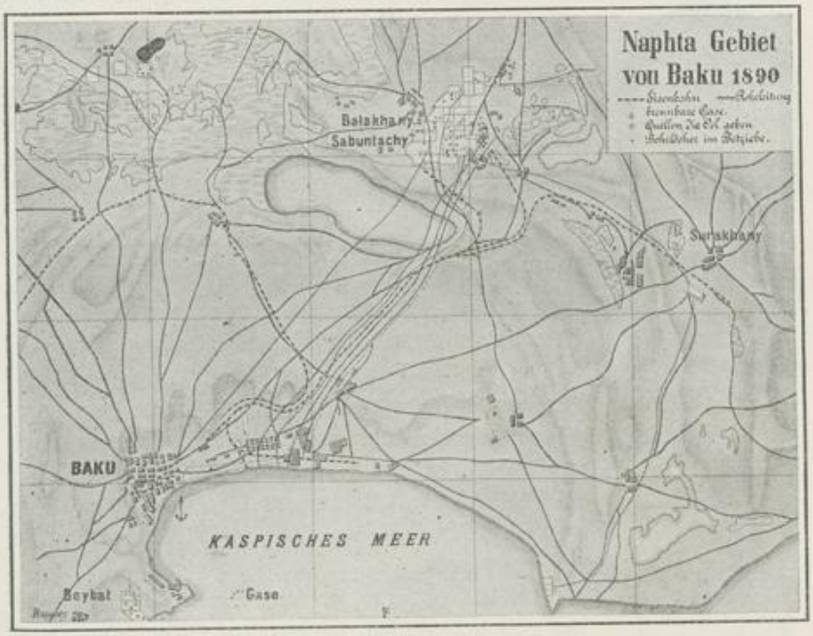

Fig. 101. Karte der Umgegend von Baku.

turen. Sie geben ferner, wenn sie auf passenden Rosten verbrannt werden, keinen Rückstand und keinen Rauch. Kriegsschiffe, die mit solcher Heizung fahren, verraten sich nicht wie andere durch ihre Rauchentwicklung. Die Feuerungsanlage wird einfacher, weil keine Asche zu entziehen ist usw.

Aus diesen Angaben geht nun zwar hervor, daß der Betrieb in Baku sehr viel besser geworden ist; aber diese Verbesserungen haben nicht Schritt halten können mit der nach neuen Grundsätzen in der neuen Welt eingeführten Art der Benutzung des gleichen oder wenigstens sehr ähnlichen Rohstoffs, die 1859 begann.

Das zweite großartige Vorkommen, das bekannteste, ist in Amerika, und zwar auf einem viel größeren Flächenraum verbreitet. Die Ablagerung findet sich dort in Schichten, welche dem Alleghanygebirge parallel liegen und sich durch mehrere Staaten der Union erstrecken, vom Ontariosee bis Ohio und Virginia. Die hauptsächlichen Ölquellen sind in Pensylvanien, und zwar gibt es solche mit beständigem Ölausfluß und solche, die durch Bohrlöcher zugänglich gemacht und ausgepumpt werden. Nirgends ist das Austreten so gewaltsam und mächtig wie in Baku.

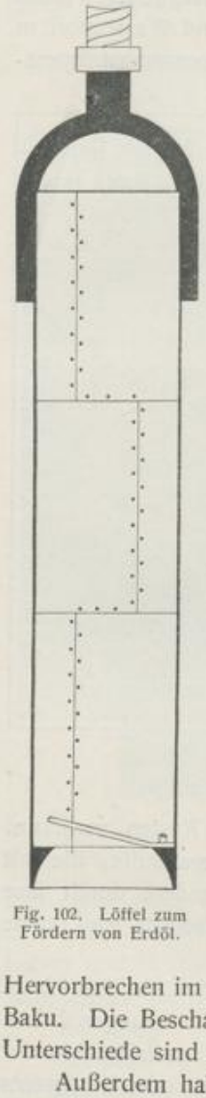

Fig. 102. Löffel zum Fördern von Erdöl.

Diese Verhältnisse haben in Amerika dazu geführt, die Verarbeitung des Rohöls nicht in den nächstgelegenen Städten anzulegen, sondern lange Rohrleitungen — sogenannte pipe lines — zu machen, durch welche das Rohöl bis in weit entlegene Hafenstädte geführt und dort verarbeitet wird.

Dadurch ergeben sich nun viel günstigere Bedingungen für den Absatz der aus dem Rohöl hergestellten Produkte, also des Leuchtöls usw. Diese treten von den Hafenstädten Amerikas aus in den großen Verkehr der Welt, wie es von Baku aus erst spät begonnen und bis heute nur ungenügend durchgeführt wurde, während immer noch große Mengen des russischen Öls über das Kaspische Meer nach Astrachan und von dort die Wolga hinauf gehen, wie es für den Verkehr innerhalb Rußlands paßt.

Allerdings muß in den neueren Gebieten sehr tief gebohrt werden, bis man auf Öl kommt. Dann wird das Gestein auf weite Strecken hin durch Sprengung mit Dynamit zertrümmert.

Auch in Amerika kommen Gase, insbesondere Methan vor.

Es wird sogar von diesem »Naturgase« regelmäßiger Gebrauch für Heizung und Beleuchtung gemacht, was deshalb gegeben erscheint, weil das Hervorbrechen im allgemeinen weniger heftig, aber anhaltender ist als bei Baku. Die Beschaffenheit des Erdöls ist zwar eine ähnliche, aber die Unterschiede sind von großem Einfluß auf die Benutzung.

Außerdem haben als kleinere Vorkommen noch folgende eine gewisse Bedeutung:

1. Bei Montechino am Fuße der Apenninen, nicht weit von Piacenza in Oberitalien, tritt ein ganz klares Öl zutage. Dort kannten die Römer schon »Erdfeuer«, ähnlich denen von Baku;

2. Rumänien und Galizien liefern regelmäßig große Mengen von Erdöl. In Rumänien sind die Verhältnisse des Vorkommens durch Mitwirkung deutscher Geologen besonders klargestellt worden; auch deutsches Kapital ist dort stark beteiligt.

Etwa 75 Millionen Mark sind von deutschen Unternehmern in Anlagen, welche die schönen Namen »Steaua Romana« (Stern von Rumänien), »Rejatul Roman« (Rumänisches Königreich) usw. haben, festgelegt. Im ganzen war die Produktion im Jahre 1907 auf 887 000 Tonnen im Werte von 30 Millionen Mark gebracht.

Dazu gehören unzählige Schächte, die bis zur Tiefe von 475 m getrieben wurden.

3. In Deutschland selbst findet man Erdöl an mehreren Stellen. Lange bekannt ist das Vorkommen bei Tegernsee in Bayern sowie bei Pechelbronn im Elsaß; neuerdings hat besonders dasjenige in der Provinz Hannover Aufsehen erregt. Jetzt ist es die Gegend von Wietze-Steinförde — nicht weit von Celle —, die bedeutende Mengen ziemlich schweren, unreinen Öls jährlich liefert. Tiefbohrungen, die bei uns noch selten sind, können vielleicht noch größere Mengen zugänglich machen.

Überall ist das Öl von Gasen brennbarer Natur begleitet.

In den letzten Jahren wurden in Preußen etwa 90 000 Tonnen im Werte von beinahe 6 Millionen Mark gefördert.

Außerdem gibt es Vorkommen in Indien usw.

Was die Entstehung dieser in allen Teilen der Welt verbreiteten Ablagerungen betrifft, so hat zuerst in Rußland D. I. Mendelejeff die Ansicht ausgesprochen, daß Karbide, namentlich Eisenkarbid, durch Umsetzung mit Wasserdampf unter hohem Druck im Innern der Erde einerseits die Kohlenwasserstoffe, die wir finden, andererseits die bekannten Erzlager gebildet haben. Die Gleichung:

$$\underset{\text{Eisenkarbid}}{Fe_3C_2} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} = \underset{\text{Eisenoxydoxydul}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{Methan}}{2\,CH_4}$$

führt ja allerdings zu Magneteisenstein und Methan. Auch kann man bei der verschiedenen Zusammensetzung der Karbide leicht weitere Gleichungen aufstellen, welche zu den anderen Kohlenwasserstoffen führen.

Aber die Erzlager, welche demnach den Erdölvorkommen entsprechen würden, sind schwer nachzuweisen. Denn Vorkommen des

Erdöls werden von Jahr zu Jahr neu entdeckt[1]). Sie sind schließlich so allgemein, daß man vorzieht, die überall verbreitete Fauna und Flora zu ihrer Erklärung heranzuziehen. Demgemäß ist die Anschauung, welche mehr Anhänger gefunden hat, kurz zu bezeichnen.

Vorweltliche Tiere und Pflanzen sind es, welche den Rohstoff für das Erdöl geliefert haben; da, wo besonders starke Ansammlungen tierischer Fette und pflanzlicher Wachsarten stattgefunden haben, finden sich die Erdöllager. Sie sind mit anderen Worten durch trockene Destillation von Fett, von Wachs der überall verbreiteten Algen (Diatomeen) nach der jetzt allgemein angenommenen Theorie, entstanden.

Bestätigung findet diese Theorie darin, daß tierische Fette bei der trockenen Destillation Kohlenwasserstoffe dieser Art ergeben, und daß pflanzliche Stoffe wie Braunkohlen ganz ähnliche Produkte liefern, wie bald zu zeigen sein wird.

Nach dieser Besprechung des Vorkommens können wir übergehen zu der Darstellung brauchbarer Produkte aus den bezeichneten Rohstoffen, mit anderen Worten auf die Verarbeitung der Erdöle. Was diese betrifft, so ist sie einigermaßen abhängig von der Zusammensetzung, und diese ist bei jedem Vorkommen anders aufzufassen.

Die Erdöle enthalten ja die erwähnten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und die anderen C_nH_{2n} nicht nur als Homologe von sehr verschiedenem Kohlenstoffgehalt, sondern auch als Isomere, so daß die Herstellung chemischer Individuen daraus schwierig ist und bei der Verarbeitung nicht ins Auge gefaßt wird.

Nimmt man das bekannteste, nämlich das pennsylvanische Erdöl als Beispiel, so ergibt sich folgendes betreffs seiner Zusammensetzung. Das Naturprodukt ist eine dunkelgrüne Flüssigkeit, im durchfallenden Lichte rotbraun erscheinend, welche etwa zwanzig verschiedene Kohlenwasserstoffe enthält; darunter sind die niederen Paraffine so stark vertreten, daß bei gewöhnlicher Temperatur entzündliche Gase entweichen.

Schon aus diesem Grunde ist Oleum petrae für den Gebrauch in Lampen nicht geeignet. Für diesen Zweck muß die bezeichnete Fraktion daraus entnommen werden.

Im ganzen hat man vier Fraktionen zu unterscheiden:

In die Gruppe I (CH_4 bis C_4H_{10} [Gase]) gehören Methan, Aethan, Propan, Butan, und zwar normales Butan, bei $+1^0$ siedend.

Gruppe II heißt »Naphta« (30—150° Siedepunkt). Darin befinden sich die Pentane, d. h. Isopentan (Siedepunkt 30°) und normales Pentan (Siedepunkt 38°) bis zu den Nonanen, die bei etwa 150° übergehen.

[1]) Vgl. die Karte in Muspratts Technische Chemie. Bd. VI S. 2114.

Gruppe III ($C_{10}H_{22}$ bis $C_{16}H_{34}$) umfaßt die auf Leuchtöl zu verarbeitenden Stoffe. In dieser Fraktion kommen, wie erwähnt, noch Kohlenwasserstoffe mit sieben Atomen Kohlenstoff vor; aber doch nur, weil die erste Trennung durch Destillation sehr unvollständig ist. Den Hauptbestand der Leuchtölgruppe bilden Dekane bis Heptadekane, d. h. zwischen 150 und 300° siedende Kohlenwasserstoffe. Es bleibt dann

Gruppe IV, die man gewöhnlich mit dem Namen »Rückstände« anführt.

Dabei ist das Leuchtöl als Hauptprodukt ins Auge gefaßt. Es bleibt aber zu bemerken, daß die höher siedenden Fraktionen sehr wertvolle Schmieröle und butterartige Produkte, Vaseline u. dgl., enthalten. Erst wenn diese überdestilliert sind, bleibt eine teer- und pechartige Masse zurück.

Während nun in der ersten Gruppe, bei den Gasen und Dämpfen, die Formeln CH_4 usw. das wesentliche bezeichnen, bleibt in allen weiteren Gruppen zu unterscheiden zwischen C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}.

Die Kohlenwasserstoffe der letzteren Formel sind, sofern sie im Erdöl vorkommen, Wasserstoffadditionsprodukte des Benzols: Hexahydrobenzol, C_6H_{12}; Hexahydrotoluol, C_7H_{14} usw.

Außer diesen Hauptbestandteilen des Erdöls gibt es Nebenbestandteile, von denen folgende hervorzuheben sind:

1. aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol usw.) und Spuren von organischen Säuren;

2. Schwefelverbindungen. Diese sind in den Erdölen nicht selten und insofern nicht unwesentlich, als dadurch der unangenehme Geruch bedingt wird, der bei der Verbrennung auftritt.

Je tiefer die Bohrungen gehen, um so mehr kommen diese Nebenstoffe, welche die Reinigung erschweren, in Betracht. Man erkennt sie leicht beim Schütteln mit Bleioxyd und Natron. In manchen Erdölen findet man

3. Cholesterine, welche Reaktion mit Trichloressigsäure zeigen.

Im ganzen hat man also ein buntes und schwer zu trennendes Gemenge, das sowohl praktisch brauchbare als wissenschaftlich interessante Verbindungen in großer Zahl aufweist.

Dem pennsylvanischen Öl am ähnlichsten ist dasjenige von Tegernsee, namentlich insofern es auch bei gewöhnlicher Temperatur brennbare Gase entwickelt. Dagegen bestehen die anderen deutschen Vorkommen, und besonders das kaukasische, vorwiegend aus flüssigen und höher siedenden Kohlenwasserstoffen, gegen welche die Gruppe der Gase zurücktritt, wenn auch immer mit ihr zu rechnen ist.

Im Zusammenhang mit diesen Verschiedenheiten ist natürlich der

Wert solcher Erdöle verschieden. Sofern wir die Verarbeitung auf Leuchtöl ins Auge fassen, scheint der Wert um so größer zu sein, je stärker die Gruppe III vertreten ist.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich aber, und dies ist immer festzuhalten, daß das Leuchtöl nur eine Fraktion des Erdöls ist. Man brennt nicht Petroleum, sondern eine Fraktion desselben. Die anderen Fraktionen haben auch ihre Verwendung, wie noch weiter anzugeben ist; deshalb hängt der Wert eines natürlich vorkommenden Erdöls von mehreren daraus zu gewinnenden Produkten ab.

Eine Analyse, die technischen Wert haben soll, muß also auf die Feststellung des Mengenverhältnisses dieser Fraktionen hinauslaufen.

Zur ersten Beurteilung eines aufgefundenen Erdöls gehört die Angabe, wieviel Naphtha, wieviel Leuchtöl und wieviel Rückstände es liefert.

Ganz entsprechend verläuft die Verarbeitung etwa wie folgt.

Man erwärmt zunächst zum Zwecke der Entfernung der gelösten Gase, des Methans usw. Dann bildet man durch Destillation drei Fraktionen, nämlich (abgesehen von Gasen): Naphtha, Leuchtöl und schwere Öle.

Diese Rohöldestillation ist vielfach auf kontinuierlichen Betrieb eingerichtet. Man hat dann eine großartige Kesselanlage, d. h. eine Batterie von vielen Kesseln, welche auf Treppen angeordnet sind, so daß ein Strom von Rohöl ununterbrochen von oben zugeleitet und durch die ganze Batterie geführt werden kann.

Besteht diese aus achtzehn Kesseln — was in Baku nichts Ungewöhnliches ist —, so sind die ersten vier sogenannte Vorwärmekessel, aus welchen nur Naphtha abdestilliert. Aus den vierzehn folgenden erhält man Leuchtöle, und von dem letzten fließen die 300° warmen Rückstände ab.

Die einzelnen Kessel haben einen Höhenunterschied von $1^1/_2$ m, und alle sind durch Rückstände, welche man mittelst Düsen auf die Roste spritzt, geheizt.

Für die Leuchtölfraktion, d. h. die zwischen 150—300° siedenden Öle, und für ihre außerordentlich große Benutzung ist es nun wesentlich, daß sie verschiedene Beschaffenheit haben, je nachdem sie aus russischem oder amerikanischem, aus rumänischem oder irgendwelchem anderen Rohöl destilliert wurden. Zum Beispiel enthält amerikanisches Öl, welches zwischen 150 und 300° siedet, etwa 80% Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, anfangend mit C_7H_{16}, sogenannte Paraffine, während russisches Öl, zwischen denselben Grenzen siedend, etwa 80% Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n}, z. B. C_7H_{14}, sogenannte Naphthene enthält, somit reicher an Kohlenstoff und ärmer an Wasserstoff ist.

Dies gibt sich an dem spezifischen Gewicht zu erkennen, so daß z. B. gleich siedende Öle aus Pennsylvanien und aus Baku 0,81 und 0,83 wiegen. Namentlich aber verrät es sich beim Brennen in Lampen dadurch, daß die kohlenstoffreicheren Öle leichter Kohlenstoff abscheiden, d. h. die unangenehme Nebenerscheinung des Rußens zeigen.

Da nun unsere Lampen von Hause aus für amerikanisches Öl eingerichtet sind, fangen sie an zu rußen, wenn man russisches Öl darin benutzt. Natürlich kann man sie auf das letztere einrichten. Aber es liegt in der Natur der Sache, daß nicht jede Lampe für jede Art von Leuchtölen paßt. Daraus entspringen Unterschiede, welche für den allgemeinen Verkehr von großer Bedeutung und gleich näher zu erörtern sind.

Diese Unterschiede verschwinden nicht bei der Raffination der bezeichneten großen Fraktionen aus Erdöl. Denn auch dieser sehr gut entwickelte Betrieb führt nicht zu vollkommen gleichen Produkten. Die Raffination hat im wesentlichen den Zweck, die für den Gebrauch hinderlichen Nebenprodukte zu entfernen, und begnügt sich im übrigen mit der Einhaltug gewisser — immer noch ziemlich weiter — Siedepunktsgrenzen.

Die Raffination beginnt mit dem Zusatze von etwas konzentrierter Schwefelsäure. Dies hat den Zweck und Erfolg, die leicht zersetzlichen Beimengungen zu entfernen. Die Schwefelsäure wird dann fortgewaschen. Außer Schwefelsäure ist auch flüssiges Schwefeldioxyd für diesen Zweck empfohlen worden [1]).

Dann folgt Durchblasen von Luft unter starkem Druck, so daß eine Oxydationswirkung zustande kommt, und endlich neue Destillation, welche die noch zurückgebliebenen Reste von »Naphtha« entfernt. Denn die Naphtha ist leicht entzündlich und macht das Leuchtöl gefährlich, d. h. zu leicht entzündlich.

Außerdem ist bei manchen Ölen Entschweflung nötig. Besonders Ohiorohöl enthält bis zu 0,5 % Schwefel und hat infolge dieses Gehalts an Schwefelverbindungen einen unerträglichen Geruch.

Das Mittel, die Schwefelverbindungen zu entfernen, ist Erhitzen mit Metalloxyden, namentlich Kupferoxyd und Eisenoxyd, wodurch Schwefelkupfer usw. gebildet wird.

Entweder werden die Öle in stehenden, mit Rührwerk versehenen Kesseln mit den Oxyden gekocht, oder es werden die Dämpfe des siedenden Rohöls durch Zylinder, in welchen rotierende Drahtbürsten

[1]) Vgl. Edeleanu, Das rumänische Erdöl. (Bukarest 1908.)

das feinpulverige Oxyd fortwährend aufwirbeln, geleitet. Der Schwefelgehalt wird dadurch auf 0,08 % herabgedrückt. Die Öle werden zur Prüfung mit einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge geschüttelt und dürfen diese nicht mehr braun färben. Die Oxyde werden nach einigem Gebrauche durch Rösten in Etagenöfen regeneriert.

Außerdem finden Klärmittel in diesem Zusammenhange ausgedehnte Verwendung. Dies sind im allgemeinen poröse Stoffe, wie Tonerde, welche geeignet sind, suspendierte Verunreinigungen fortzunehmen. So ist z. B. »Floridin« eine in Florida vorkommende Erde, die zuerst in Amerika, dann auch bei uns sich eingeführt hat und viele schwach gefärbte oder trübe Öle zu klären vermag.

Je sorgfältiger alle diese Reinigungsarbeiten geleitet werden, um so besser und geruchloser ist das Produkt. Daraus geht hervor, daß auch die amerikanischen Öle nicht alle gleich sind.

Da man nun nicht für jedes Öl eine besondere Lampe einführen kann, so werden sie alle für dieselben, die allgemein gebräuchlichen Lampen passend gemacht durch Vermischung. Gehen wir also von der Verarbeitung über auf die

Verwendung, so ist als Zwischenstadium der große Betrieb der Vermischung zu nennen. Man mischt amerikanische mit russischen, überhaupt leichtere mit schwereren, um den richtigen, für alle Lampen passenden Mittelzustand zu erzielen.

Dadurch ist natürlich großen Gesellschaften, wie der »Standard Oil Company«, welche die verschiedensten Arten von Ölen in beliebigen Mengen zur Verfügung haben, entscheidendes Übergewicht gegeben über kleinere Unternehmungen, die an eine bestimmte Produktion gebunden sind. Darin liegt also die erste Erklärung dafür, daß die genannte Company allen anderen gegenüber befehlerisch auftreten kann und dies tut, indem sie die bekannten Vorteile erzielt.

Nun kann bei dieser Vermischung auch zu weit gegangen und übermäßig leicht entzündliches Öl hergestellt werden. Deshalb ist die Einführung des sogenannten »Tests« nötig geworden, wie sich aus folgendem ergibt. Die in den Verkehr gebrachten Leuchtöle können aus mehreren, ganz natürlichen Gründen leichter entzündlich sein, als für die allgemeine Sicherheit zulässig ist.

Früher trat dieser Übelstand meistens dadurch ein, daß die Raffination nicht richtig geleitet wurde, also sogenannte Naphtha bei dem Leuchtöl verblieb, jetzt häufiger dadurch, daß bei der Vermischung zu viel leicht siedende Kohlenwasserstoffe in das Produkt gelangen.

Immer führt dies dazu, daß sich die Flamme, die nur am Dochte

brennen soll, auf den ganzen Inhalt der Lampe überträgt. Dann pflegt die Lampe zu platzen, brennendes Öl fließt aus usw.

Im öffentlichen Interesse hat man sich also schon lange entschlossen, dies unmöglich zu machen.

Um zu verhüten, daß derartige Öle in den Verkehr gebracht werden, ist eine vorherige Untersuchung erforderlich, und diese hat sich, in Anbetracht der Verschiedenheit von Siedepunkt und spezifischem Gewicht bei den Leuchtölen verschiedenen Ursprungs, auf den Grad der Entzündlichkeit gerichtet. Es sind besondere Apparate im Gebrauch, welche diesen Grad festzustellen geeignet sind.

Bei uns gilt die Vorschrift, daß »Petroleum, welches bei 760 mm Barometerstand unter 21° C. entflammbare Dämpfe entweichen läßt, nicht benutzt bzw. für Beleuchtungszwecke verkauft werden darf«.

Der Apparat besteht aus einem bis zur Marke mit Petroleum zu füllenden Gefäß, welches durch ein Wasserbad langsam erwärmt wird. Auf dem Deckel des Gefäßes brennt ein kleines Flämmchen, welches von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Grad zu den Dämpfen des Öles hingeführt wird. Tritt Entzündung der Dämpfe ein, so erlischt das Flämmchen durch die Verbrennungsgase.

Bei dem Versuche gibt man dem Wasserbad die Temperatur von 50°, und es ist ein empfindliches Thermometer im Öl angebracht. Auch bei diesem sogenannten »Test« zeigen sich die Leuchtöle aus verschiedenen Erdölen nicht gleich. Man findet als normal für

amerikanisches Leuchtöl : 24,5°
kaukasisches » : 28,5°.

In beiden Fällen sichert diese Untersuchung gegen übermäßigen Gehalt an Naphtha und Fehler der Vermischung.

Zugleich aber sieht man, daß in der Festsetzung des sogenannten Tests ein Mittel liegt, diese oder jene Produktion zu begünstigen. Wir in Deutschland haben 21° angenommen, können aber diese Zahl jederzeit erhöhen, wenn es z. B. wünschenswert erscheint, die russischen Öle gegenüber den amerikanischen zu begünstigen.

Andere Staaten haben schon jetzt höhere Zahlen, und im ganzen spielt dieser sogenannte Test keine unbedeutende Rolle in Anbetracht der großen Werte, die in diesem Verkehr alljährlich umgehen.

Im übrigen ist die bessere Ausscheidung von Naphtha dadurch begünstigt worden, daß sowohl die niedrig siedenden Produkte aus Erdöl, wie auch die hochsiedenden und die Rückstandsprodukte ihre eigenen, an Umfang zunehmenden Verwendungen gefunden haben. Es handelt sich also jetzt ebenso um Verarbeitung roher Naphtha und roher Produkte höheren Siedepunkts wie um die Reinigung des rohen Leuchtöls.

Die sogenannte Naphtha wird zunächst in derselben Weise gereinigt wie die Leuchtöle, d. h. mit Schwefelsäure behandelt, welche empyreumatische Beimengungen zerstört. Darauf folgt gewöhnlich eine Behandlung mit Natronlauge, wodurch etwa vorhandene Säuren und phenolartige Verbindungen gebunden werden.

Endlich destilliert man und bildet mehrere Fraktionen, weil Produkte von verschiedener und im ganzen großer Bedeutung daraus erhalten werden.

Diese sind bekannt als:

Petroleumäther oder Gasolin,
Benzin,
Ligroin,
Putzöl.

Das erste, sehr niedrig siedende und Gase enthaltende, deshalb vorsichtig zu behandelnde Produkt dient besonders zur Beleuchtung mittelst besonders eingerichteter Lampen und gibt das Beispiel für »Dampfbeleuchtung«. Man erkennt deutlich die Abhängigkeit des Vorganges von dem Apparat, von den sogenannten Lampen.

Gasolin siedet so leicht, daß geringe Erwärmung genügt, um einen Dampfstrom zu entwickeln, der mit leuchtender Flamme brennt.

Man hat nicht bloß die bei rohem Erdöl und bei Naphtha auffallende Erscheinung, daß sich die Flüssigkeit entzündet, wenn man mit der Flamme in die Nähe kommt; das Gasolin, welches durch zweimalige Destillation als das flüchtigste Öl aus dem Rohöl ausgesondert wurde, liefert mit Leichtigkeit einen Dampfstrom, der als solcher fortbrennt, und zwar ohne Mitwirkung kapillarer Röhren, ohne Dochte.

Der Vorgang ist sehr einfach, aber auch sehr feuergefährlich; daher eigentlich nur im Freien zu benutzen, nicht in Wohnungen usw.

Die Lampe besteht aus einem mit Gasolin gefüllten Behälter, der mit einem Rohr verbunden ist. Das Rohr führt zunächst nach unten, ist dann aufwärts gebogen und durch einen Hahn verschlossen, wie die Figur 103 erkennen läßt.

Öffnet man den Hahn, so tritt etwas Gasolin auf eine vor dem Ende des Rohres angebrachte Pfanne. Man entzündet es und läßt langsam Gasolin nachströmen. Die Pfanne wird dann bald so warm, daß alles Nachströmende sofort verdampft und eine ziemlich große Dampfflamme unterhält.

Im wesentlichen ist ja die Beleuchtung mit »Leuchtöl«, d. h. mit Kohlenwasserstoffen aus Erdöl, die zwischen 150 und 300° sieden, auch eine Dampfbeleuchtung; aber die brennbaren Dämpfe entwickeln sich nur langsam mit Hilfe der kapillaren Röhren des Dochtes aus einer Flüssigkeit, die als solche schwer entzündlich ist.

Darin besteht der Unterschied von »gefährlich« und »ungefährlich«. Dieser Unterschied bedingt die allgemeine Benutzung einer bestimmten Fraktion des Erdöls, und den Unterschied festzustellen, ist der Sinn der Prüfung, welche beschrieben wurde.

Unter den Benutzungen der Produkte aus Naphtha ist ferner diejenige als Lösungsmittel hervorzuheben. Diese Kohlenwasserstoffe nehmen Harze, Öle und Fette auf, so daß sie zur Extraktion, wie Schwefelkohlenstoff dienen können und die sogenannte chemische Reinigung bedingen.

Um den Sinn dieses ausgedehnten Betriebes zu verstehen, muß man sich klar werden, worauf eigentlich die Schwierigkeit, Schmutzteile von den Textilstoffen usw. zu entfernen, beruht. Sie beruht darauf, daß die Schmutzteile durch Vermittlung von Fett, Harz usw. haften. Diese Vermittler, also Fett, Harz usw. werden gewöhnlich durch Seife zerlegt, so daß dann der Schmutz abgeht.

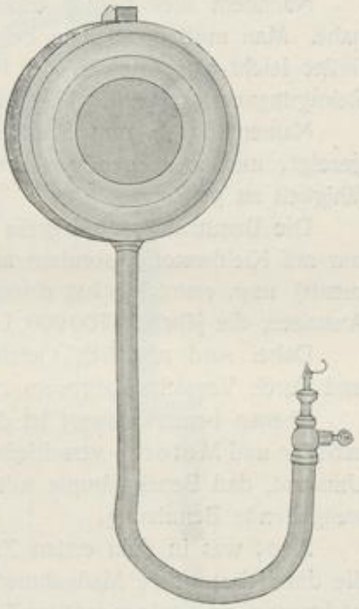

Fig. 103. Gasolinlampe.

Sie werden nun auch durch Benzin gelöst. Dann tritt derselbe Erfolg ein, nämlich das Ablösen und Entfernen der Schmutzteile. Die Sache hat aber den Vorzug, daß man dabei kein Wasser gebraucht, und daß durch Benzin, dessen Reste sehr leicht wieder verdunsten, keine Formveränderung der zu reinigenden Stoffe herbeigeführt wird.

Man kann dazu alle diese leichtsiedenden Kohlenwasserstoffe benutzen. Doch ist allgemein in Aufnahme gekommen: Benzin (C_nH_{2n+2} bzw. C_nH_{2n}) vom Siedepunkt 70—120°, wohl zu unterscheiden von Benzol. Es wird aus der »Naphtha« in Menge von etwa 70% gewonnen, nachdem man sie mit Schwefelsäure gereinigt hat, als das zwischen 70 und 120° siedende Produkt, vom spezifischen Gewicht 0,69—0,70.

Es ist leicht in genügender Menge zu erhalten und dient nun zur Reinigung von Stoffen aller Art — auch für Handschuhe, Pergament usw. Dabei sind häufig Brände eingetreten, deren Ursache rätselhaft blieb, bis man erkannt hat, daß sie durch elektrische Zündung entstehen.

Das Benzin ist ein außerordentlich schlechter Leiter für Elektrizität. Wenn daher wollene Stoffe darin heftig bewegt werden, entstehen elektrische Spannungen, die keine Ableitung finden und unter Umständen so stark werden, daß sich Funken bilden, die das leicht Feuer fangende Benzin entzünden.

Die dann eintretende Wirkung ist eine sehr üble. Die Flammen schlagen den Arbeitern ins Gesicht; auch entstehen leicht Explosionen, weil Gemenge von Benzindampf und Luft in den Räumen vorhanden sind.

Nachdem dies richtig erkannt ist, liegen die Mittel der Abhilfe nahe. Man muß das Benzin bei dieser Benutzung leitend machen und findet leicht einen Zusatz, der für die Art der Verwendung, d. h. für Reinigungszwecke paßt. Jede Seife entspricht dieser Anforderung.

Namentlich ölsaure Magnesia hat sich für den Zweck passend gezeigt, und zwar genügen Bruchteile von Prozenten, um die Leitfähigkeit zu geben.

Die Benutzung von Benzin für Reinigungszwecke, die sich nicht nur auf Kleiderstoffe, sondern auf Leder (Handschuhe), Papier (Dokumente) usw. erstreckt, hat einen großen Umfang gewonnen. Es gibt Anstalten, die jährlich 100 000 Liter Benzin und mehr verbrauchen.

Dabei sind natürlich Gefahren in erheblichem Maße vorhanden und durch Vorsichtsmaßregeln zu umgehen.

Ebenso bemerkenswert ist der Verbrauch des Benzins für Automobile und Motoren verschiedener Art. Dabei findet der ebenerwähnte Umstand, daß Benzindämpfe mit Luft ein explosives Gemenge bilden, weitgehende Benutzung.

Also, was in dem ersten Zusammenhange eine Gefahr bedeutete, die durch besondere Maßnahmen zu umgehen war, wird in anderem, und zwar nicht weniger großem Zusammenhange nutzbringend verwendet.

Dazu dienen sehr verschiedene Apparate und Einrichtungen. Das Wesentliche aber ist folgendes.

Wenn die Explosion in einem Zylinder, der einerseits ganz, andererseits durch einen beweglichen Kolben verschlossen ist, stattfindet, erhält der Kolben eine lebhafte Bewegung (vgl. Fig. 104). Er geht wieder zurück, wenn die bei der Explosion entstandenen, 600 bis 800° heißen Gase durch ein Ventil entweichen können und der verbleibende Inhalt des Zylinders sich abkühlt. Dabei preßt er das neu eintretende Gemisch zusammen. Das Hin- und Hergehen des Kolbens liefert die bewegende Kraft, welche in allen derartigen Motoren benutzt wird.

Es handelt sich nur darum, die Zuführung des explosiven Gemenges und dessen Zündung recht häufig zu wiederholen; dann ist die Benutzung lohnend.

Die Zuführung geschieht durch sehr fein ausgearbeitete Einrichtungen, welche das von einer Brause verspritzte Benzin mit Luft zusammen aufnehmen und hinter den Kolben in den Zylinder führen, in jeder Sekunde zwei oder mehrere Male nach Bedarf. Ebenso oft erfolgt die Zündung, gewöhnlich durch einen elektrischen, in den Zylinder überspringenden Funken.

Allerdings hat man dabei mit Fehlzündungen zu rechnen; sie

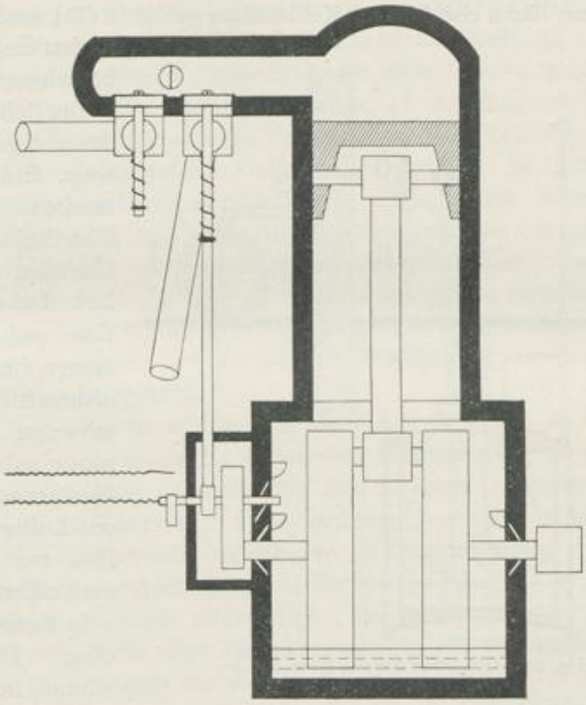

Fig. 104. Explosionskammer des Automobils.

führen zu etwas größerer Ansammlung des zu benutzenden Gemenges und zu dem auffallenden, bei der nächsten, richtigen Zündung erfolgenden Knall. Im ganzen gilt diese Art der Zündung und der ganze Betrieb als ungefährlich.

Aber die umfangreiche und von den verschiedensten Personen ausgeführte Benutzung einer leicht verdampfenden Flüssigkeit, deren Dämpfe mit Luft explosive Gemenge bilden, hat natürlich zu Anfang manche üble Folge gehabt. Man hat nun gelernt, sich dagegen zu schützen; besonders verdient es Beachtung, daß bei Lagerung von Benzin,

beim Abfüllen usw. Sicherheit geschaffen wird, wenn man Kohlensäure an Stelle von Luft bringt, wie Figur 105 erkennen läßt.

Links steht der Kohlensäurebehälter (1); er liefert das Gas in den oberen, gewöhnlich mit Luft gefüllten Raum des Benzinbehälters (4), so daß zunächst die Luft verdrängt und dann der nötige Druck zum Überführen des Benzins gegeben wird.

Dieser große Behälter ist unterirdisch aufgestellt. Von ihm wird das Benzin entweder zu Zapfhähnen (7 und 8) oder zu kleineren Behältern, deren oberer Raum ebenfalls mit Kohlensäure gefüllt ist (11), nach oben befördert und zum Gebrauche entnommen.

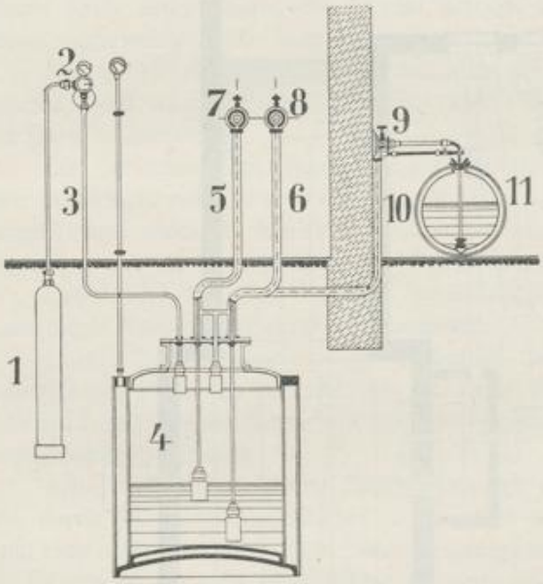

Fig. 105. Gefahrlose Lagerung von Benzin.

Die Behälter werden also gar nicht bewegt. Etwaiges Zerbrechen derselben, Überfließen beim Umfüllen usw. fällt fort. Dabei sind die Gas- und Dampfgemenge, die entstehen, nicht entzündlich, geschweige denn explosiv, solange Kohlensäure an die Stelle von Luft getreten ist. Dies muß natürlich kontrolliert werden.

In Berlin hat sich diese Einrichtung schon bei einem großen, in der Stadt selbst ausgebrochenen Brande bewährt. Das Lager der Omnibusgesellschaft ist auf 130 000 Liter Benzin eingerichtet und hat seine Feuerprobe beim Brande des Viktoriaspeichers im Jahre 1907 bestanden. Es ist dicht dabei und hat sich nicht gerührt.

Natürlich liegen alle solche großen Lager unterirdisch, damit etwa ausfließendes Benzin nicht das Feuer in die Umgegend tragen kann. So erstickt der Brand in der Kohlensäure, wenn er überhaupt beginnt.

Das dritte Produkt aus Naphtha, das Ligroin, welches zwischen 120 und 135° siedet, dient zum Brennen in Ligroinlampen und zum Karburieren von Gasen, d. h. Leuchtendmachen an und für sich nicht leuchtender Gase.

Es ist bereits erwähnt worden, daß in Amerika viel Naturgas benutzt wird. Dieses besteht wesentlich aus Methan, einem mit blasser Flamme brennenden Kohlenwasserstoff. Er wird leuchtend gemacht, wenn man von dem Gasstrom etwas Ligroin, d. h. kohlenstoffreichere Produkte desselben Ursprungs, aufnehmen läßt.

Das vierte, von 135—150° siedende Destillat aus Naphtha weist auf eine noch weiter zu besprechende, im ganzen sehr allgemeine Benutzung hin; es ist Putzöl für Maschinen.

Demnach bleiben die sogenannten »schweren Ole« zu besprechen. Die oberhalb 300° siedenden und die überhaupt nicht ohne Zersetzung destillierenden Bestandteile der Erdöle haben ebenfalls ihre große Benutzung. Sie dienen als solche zur Heizung in der schon angegebenen Weise, die manche Vorzüge hat, und zur Darstellung von acetylenreichen Leuchtgasen. Der Vorzug, welchen die letzteren vor dem gewöhnlichen Steinkohlenleuchtgase haben, besteht darin, daß sie auf Druck von zehn und mehr Atmosphären gebracht werden können, ohne ihre Heizkraft und Leuchtkraft zu verlieren. Man verwendet sie daher in gepreßtem Zustande zur Beleuchtung der Eisenbahnwagen, der Seebojen usw.; häufig gemengt mit anders hergestelltem Acetylen.

Diese Verhältnisse werden bei der Besprechung des Leuchtgases aus Steinkohlen klargestellt.

Von den schwereren Ölen aus Petroleum ist gleich zu bemerken, daß die Maschinenöle, welche daraus hergestellt werden, oft wertvoller sind als die Leuchtöle. Darauf wird also in erster Linie hingearbeitet; daneben auch auf Vaselin, d. h. für medizinische Zwecke benutzte Salbe.

Was die Maschinenöle betrifft, so sind sie nicht nur je nach der Art des Gebrauchs verschieden, wie die Namen besagen, sondern zum Betriebe jeder Maschine erforderlich. Der Wert eines rohen Erdöls wird daher mit durch diese bestimmt, was für das kaukasische Öl von Bedeutung ist und auch für die deutschen.

Zur Gewinnung der Schmieröle werden die Rückstände nach Abdestillieren der Leuchtöle mit überhitztem Wasserdampf, zuletzt unter Zuhilfenahme der Luftpumpe, destilliert und nach ihrem spezifischen Gewicht in Fraktionen aufgefangen.

Maschinenöle haben ein spezifisches Gewicht von etwa 0,9,
Zylinderöle » » » » » » 0,92—0,94.

Auch diese werden durch den Entflammungsapparat geprüft. Wichtiger aber ist die Feststellung der Viskosität, d. h. des Grades der Zähflüssigkeit. Sie wird ermittelt, indem man die Tropfen zählt, welche in der Zeiteinheit unter Druck einer bestimmten Flüssigkeitssäule aus engen Öffnungen ausfließen. Denn die richtige Zähflüssig-

keit ist für die Verminderung des Reibungswiderstandes von der größten Bedeutung. Ist das Öl zu dünnflüssig, so wird es fortgeschleudert; ist es zu dickflüssig, so vermehrt es die Reibung.

Natürlich müssen alle solche Schmiermittel, auch die bei gewöhnlicher Temperatur festen, frei von Säuren und frei von Nebenstoffen, die auch beim Erwärmen noch fest bleiben, sein. Andererseits finden feste Stoffe aus Erdöl, d. h. Vaseline u. dgl., ihre besondere, schon erwähnte Verwendung, namentlich für medizinische Zwecke.

Durch die notwendige Reinigung entstanden schon in den früher erwähnten Fällen Abfallprodukte, die in Anbetracht der Größe des ganzen Betriebes viel ausmachen. Sie kommen auch hier wieder vor und haben zu Versuchen der Benutzung angeregt.

Da nun die Erdöle die aromatischen Kohlenwasserstoffe, die in dem Steinkohlenteer vorkommen, in geringen Mengen enthalten, so lassen sich manche der erwähnten Abfallprodukte nitrieren, und aus deren Nitroprodukten kann man Farbstoffe machen [1]). Doch haben diese im Verhältnis zu der großen Zahl, die aus Steinkohlenteerprodukten entsteht, keine Bedeutung.

Aus dem Ganzen geht aber hervor, daß Oleum petrae der Rohstoff für viele, allgemein benutzte Produkte ist. Die Bezeichnung Petroleum paßt also eigentlich nicht für eins dieser Produkte.

Richtig bezeichnet sind die Leuchtöle, die wir brennen, sehr sorgfältig hergestellte und betreffs ihrer Beschaffenheit besonders kontrollierte Fraktionen aus Erdöl. Die Art der Kontrolle wurde beschrieben.

Die Verwendungen, welche Naphtha, Leuchtöle und Schmieröle gefunden haben, beziehen sich alle auf Kohlenwasserstoffe der Formeln C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}. Sie begründen eine außerordentlich starke Benutzung der im wesentlichen daraus bestehenden Naturprodukte.

Etwa 350 000 000 dz Rohöl werden jährlich gefördert und in die Fabriken übergeführt. Daraus entstehen durch die geschilderte Verarbeitung etwa 175 000 000 dz Leuchtöle und 140 000 000 dz Rückstände, so daß die leicht siedenden Produkte am wenigsten ausmachen.

Weitaus die größte Förderung haben Rußland und Amerika. Der Rest verteilt sich auf Sumatra, Java, Galizien, Rumänien und Deutschland.

Bei der Raffination liefern die amerikanischen und die Sumatraöle am meisten Leuchtöl.

In diesen Zusammenhang gehört nun noch die kleinere Gruppe Solaröl und Paraffin, welches fest ist, insbesondere Erdwachs.

---

[1]) Vgl. P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, Bd. IV (Berlin, 1899), 1064.

Einzelne Arten von Torf und von Braunkohle liefern bei der trockenen Destillation Ole, welche den aus Erdöl erhaltenen sehr ähnlich sind.

Die geeigneten Arten der Braunkohle, auch Schwelkohle genannt, sind von heller Farbe, fühlen sich im feuchten Zusande fettig an und blähen sich bei 150—200° zu einer schwarzen Masse auf, indem sie Destillationsprodukte abgeben.

Solche Braunkohlen finden sich in einer Mächtigkeit von 1—8,4 m unter Kies und Lehm in der Provinz Sachsen und Thüringen, namentlich bei Halle a. S. Dieses sächsisch-thüringische Becken wird bei einer Ausbeutung wie gegenwärtig bis zur Mitte des 20. Jahrhunderts ausreichen, also kurze Zeit.

Daneben dienen in entsprechender Weise: Torfarten in Oldenburg usw., bituminöse, d. h. mit Erdpech durchtränkte Schieferarten in Schottland, z. B. Boghead- und Cannelkohle.

Die seit langer Zeit gebräuchliche Art des Abschwelens führt zu trockener Destillation. Man benutzt aufrechtstehende Destillationsapparate aus Eisen und Schamotte.

Die Braunkohle gleitet an den Wänden des Schachtes allmählich nieder und findet an den inneren Vorsprüngen Aufenthalt. Diese Vorsprünge bilden einen Einsatz und verdecken Schlitze, durch welche die Destillationsprodukte nach innen treten. Im Innern ist eine Ableitung für die Dämpfe und eine sackartige Vertiefung für Staub (vgl. umstehende Figur 106).

Während die brennbaren Gase zum Heizen dienen, auch die zurückbleibenden Koks keinen großen Wert haben, knüpft sich ein größeres Interesse an den sich verdichtenden Braunkohlenteer.

Darin findet man

1. viele Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe C_nH_{2n+2}, welche auch in den Erdölen vorkommen, namentlich Pentan, C_7H_{16}, Nonan, C_9H_{20} und höhere Homologe bis zu $C_{27}H_{56}$. Diese bilden sogenanntes Solaröl.

Außerdem sind in dem Braunkohlenteer nachgewiesen, der Menge nach zurücktretend:

2. Benzol und Homologe, Naphthalin usw., ferner Phenol und Homologe,
3. Pyridin und Homologe, Chinolin,
4. Schwefelkohlenstoff, Thiophen und Merkaptane.

Der Teer hat ein spezifisches Gewicht von 0,82 bis 0,95.

Nachdem er durch Waschen mit Natron von sauren Beimengungen (Kreosot-Ölen) befreit ist, liefert er bei einer zweiten Destillation:

1. Solaröl, d. h. Leuchtöl,
2. Schmieröl und
3. feste Paraffine.

Dabei bleibt in den Retorten

4. eine asphaltartige Masse, welche im heißen Zustande abzulassen ist und nachher erstarrt.

Das erste Produkt wird wie folgt gereinigt.

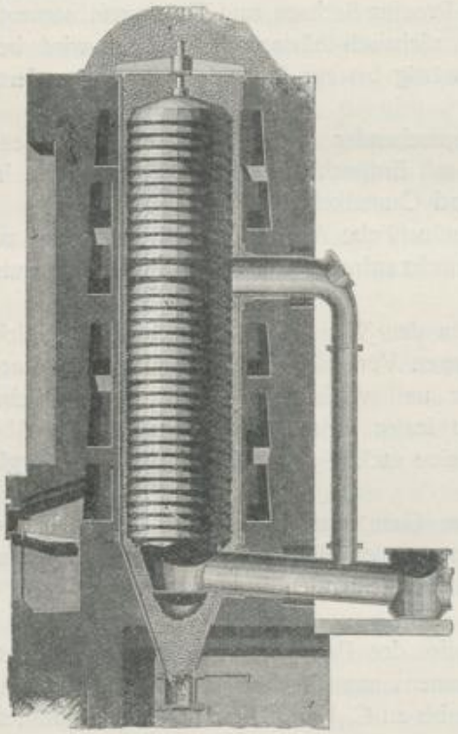

Fig. 106. Destillation von Braunkohle.

Man wäscht wieder mit Natronlauge, um alle diejenigen Stoffe zu entfernen, die Verbindung mit Alkali eingehen.

Diese sogenannten »Kreosot-Öle« sind verschieden von dem bei der Destillation des Holzes auftretenden Essig und dem bei der Verarbeitung des Steinkohlenteers zu gewinnenden Phenol; es sind Kresole und deren Äther.

Nachdem man die Alkaliverbindungen abgezogen und gründlich mit Wasser gewaschen hat, folgt Behandlung mit einigen Prozenten Schwefelsäure. Bei dieser, Stickstoffverbindungen entfernenden Reinigung mit Schwefelsäure wird nicht ohne Erfolg gleichzeitig Luft durchgepreßt. Nachher folgt Filtration über Kohle oder Knochenkohle.

So resultiert »Solaröl«. Es ist ähnlich, aber nicht gleich den mittleren Destillaten aus Erdöl. Der Siedepunkt ist 160—196°, das spezifische Gewicht 0,83—0,835, die Steigkraft genügend. Die Sicherheit bei der Benutzung ist, da leichtsiedende Öle fehlen, sehr groß, die Neigung zu übermäßigen Ausscheidungen von Kohlenstoff aber vorhanden.

Diese Neigung gibt sich bei Benutzung in gewöhnlichen Lampen alsbald zu erkennen. Natürlich kann man nun, ebenso wie für russische

Erdöle, besondere Lampen, welche durch stärkere Luftzufuhr das Rußen verhindern, auch für Solaröl konstruieren. Bei der geringen Produktion des letzteren ist dies aber nicht lohnend genug, um auf den allgemeinen Gebrauch Einfluß zu haben.

Die wichtigeren Produkte aus Braunkohlenteer sind daher die über dem Solaröl siedenden Öle, welche als solche verwendbar sind und für festes, κατ' ἐξοχήν sogenanntes Paraffin dienen.

Die höher siedenden Öle des Braunkohlenteers erstarren leicht beim Erkalten und werden dann für sich aufgefangen.

Man kann die Destillation fortsetzen bis zur Trockne, so daß eine schwarze blasige Masse in der Retorte zurückbleibt, oder auch zur richtigen Zeit »Asphalt« noch als dickflüssige Masse ablassen. Die »richtige Zeit« wird durch Probenahme mittelst eiserner Löffel ermittelt und ist bei Retorten von 500 Liter Inhalt etwa nach 8—10 Stunden da, während die Destillation bis zur Trockne 12—14 Stunden dauert.

Immer erhält man erstens hochsiedende Paraffinöle, die sich als Schmieröle, für Motorbetrieb und für Fettgas verwenden lassen, sowie zweitens festes, sogenanntes Paraffin. Dies führt auf die festen Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}.

Eigenschaften der festen Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe. Die mit $C_{19}H_{40}$ anfangenden Kristallisationen sind

1. durchsichtig und großblättrig; die höheren
2. körnig-kristallinisch, aber doch durchscheinend, bis
3. wachsartige, undurchsichtige Massen folgen.

Demgemäß steigen die Schmelzpunkte von 31—70° und die Siedepunkte von 300° ab ziemlich hoch.

Die festen Paraffine, unlöslich in Wasser, werden von Alkohol etwas gelöst (etwa 3 Teile in 100 Teilen siedenden Alkohols). Auch Schwefelkohlenstoff, Äther usw. sind Lösungsmittel. In der Praxis aber ist das leichte Braunkohlenteeröl, welches auch den Namen Benzin führt allgemein als Lösungsmittel im Gebrauch.

Wie der Name Paraffin (parum affinis, zu wenig verwandt) besagt, sind diese Kohlenwasserstoffe schwer veränderlich, daher nur als solche zu benutzen, nicht zu irgendwelchen Derivaten, wie die aromatischen, hier nur unbedeutend vorkommenden Kohlenwasserstoffe verwendbar. Bemerkenswert aber ist, daß diese durch Destillation des Braunkohlenteers erhaltenen festen Paraffine auch in der Natur gefunden werden. Es schließt sich also hier an: das Vorkommen der festen Paraffine. Dabei kehren dieselben Unterschiede wieder, die bei den flüssigen hervorgehoben wurden, nämlich daß es Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} gibt.

Die ersteren werden hauptsächlich aus dem Braunkohlenteer gewonnen; die anderen machen im wesentlichen das Vorkommen im Erdwachs aus.

Das Erdwachs findet sich nicht bei uns, so daß wir gut tun, den Braunkohlenteer zu benutzen, so weit er eben reicht. Man kann annehmen, daß daraus jährlich etwa 9000 Tonnen festen Paraffins, welches einen Durchschnittswert von 48 Mk. für 100 kg hat, gewonnen werden. Wir kommen aber damit nicht aus, sondern verarbeiten bedeutende Mengen ausländischen Erdwachses.

Dieses kommt vor:

1. am Kaspischen Meer auf Inseln in der Nähe der Halbinsel Apscheron, die vom Kaukasus abzweigt: Neftgil,

2. in Ostgalizien, bei Boryslaw und Wolanka: Ozokerit,

3. in der Moldau und in Ungarn, auch in Amerika an mehreren Stellen.

Das Ozokeritvorkommen hat die größte Bedeutung. Österreich fördert, namentlich in Galizien, jährlich große Mengen und versorgt den europäischen Bedarf hauptsächlich.

Der Rohstoff ist sehr verschieden; dunkel bis schwarz und dabei knetbar bzw. weich sind die geringeren Sorten, heller bis gelb und dabei hart bis zu schaligem Bruch die besten.

In allen findet man mineralische Beimengungen, besonders Chlornatrium und Gips, welche erkennen lassen, daß diese organischen Stoffe sich aus Seewasser abgesetzt haben. Wir finden sie nicht da, wo sie entstanden sind, sondern, wie man sagt, auf sekundärer Lagerstätte. Sie sind von dem Orte ihrer Entstehung durch Seewasser fortgeschwemmt und anderswo abgelagert worden. Infolge dieses Transportes sind ihnen die Hauptbestandteile des Meerwassers — Chlornatrium und Sulfate — beigemengt geblieben.

Die weicheren Arten von Ozokerit enthalten geringe Mengen harzartige, sauerstoffhaltige Verbindungen, während sonst der Hauptbestand von Kohlenwasserstoffen gebildet wird, und zwar der Formel C_nH_{2n}. Die mittlere Zusammensetzung ist demgemäß — wenn man von sauerstoffhaltigen Beimengungen absieht — 85 % Kohlenstoff und 15 % Wasserstoff.

Der Schmelzpunkt der geringeren Sorten ist 56—74° C.; er geht aber bei den hornartigen bis zu 110°. Zur Lösung eignen sich Ligroin bzw. Benzin, während Alkohol und Äther nur wenig lösen.

Diese mehr oder weniger festen Massen finden sich in Schichten, die 20—100 m unter der Erdoberfläche liegen. Da diese Schichten zuweilen auch Erdöl, namentlich aber oft Gase führen, die beim Anschlagen der Erdwachsschicht Druck entwickeln, so muß man vor-

sichtig arbeiten. Dennoch werden oft die Massen, wie durch eine Röhre, nach oben getrieben, so daß die Arbeiter sich schnell retten müssen.

Verarbeitung. Wie die chemische Natur der festen sogenannten Paraffine aus verschiedener Quelle eine abweichende ist, insofern wir Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} darin erkennen, so bleiben immer Verschiedenheiten — in Schmelzpunkt, Löslichkeit und so auch in der Verarbeitung. Die festen Paraffine aus Braunkohlenteer sind zunächst mit flüssigen gemengt bzw. darin gelöst. Dieser Rohstoff, d. h. Teer, wird wie erwähnt, durch Destillation gereinigt, namentlich von den anderen Bestandteilen des Teers getrennt. Dann hilft man durch Behandlung mit Schwefelsäure, durch Waschen mit Natron, durch Abpressen und Abschleudern der entstandenen Kristallisationen nach, um erstens weiße und zweitens einigermaßen gleichschmelzende Produkte zu erzielen.

Die letzteren werden noch einheitlicher gemacht, indem man schmilzt, mit Benzin aus Braunkohlenteer vermischt, wieder erstarren läßt und von neuem abpreßt. Dann werden mit dem Benzin viele noch vorhandenen, ölige Beimengungen entfernt, so daß sich der Schmelzpunkt erhöht und konstanter wird.

Bei Ozokerit liegt die Frage der Reinigung von vornherein anders. Er ist von Hause aus fest und erfährt demgemäß eine andere Behandlung; namentlich ist die Destillation weniger anwendbar. Man beginnt immer mit Verarbeitung fester Massen, und es findet ein »Ausschmelzen des Ozokerits« statt zum Zwecke der Trennung von erdigen Beimengungen. Die so erhaltenen braunen Massen werden bis zu einem gewissen Grade gereinigt durch Waschen mit Natronlauge und Behandeln mit Schwefelsäure, ebenso wie Öle, eventuell unter Erwärmen über die zum Schmelzen nötige Temperatur (z. B. mit 5 % Schwefelsäure bei 170—180 °).

Die so erhaltenen Mittelprodukte kann man dann entweder durch Destillation oder durch Bleichen reinigen.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß mit der Destillation leicht eine Erniedrigung des Schmelzpunktes infolge eintretender Zersetzungen der höheren Kohlenwasserstoffe verbunden geht. Da nun diese festen Kohlenwasserstoffe hauptsächlich für Kerzen verwendet werden und bei festen Leuchtstoffen eine gewisse Härte von großem Werte ist, greift man kaum mehr zur Destillation, welche früher auch hierbei üblich war.

Jetzt wird im wesentlichen entfärbt. Das geschieht durch Erwärmen mit einem hauptsächlich aus feinverteilter Kohle bestehenden

Pulver auf etwa 120° und nachherige Trennung in warmen Filterpressen. Auch kommen mineralische Klärmittel, d. h. poröse Stoffe, die im wesentlichen aus Tonerde bestehen, zur Anwendung, so die von anderen Betrieben her lange bekannte »Walkererde« und das kürzlich erwähnte, von Amerika aus eingeführte Floridin. Deren Wirkung beruht auf der Absorption kohliger und dunkel färbender Beimengungen; sie wird hier besonders klar.

Man geht von schwarzen Massen aus.

Das dadurch bis zu gelber Farbe gebrachte »Ceresin« wird dann gebleicht, indem man auf großer Oberfläche dem Sonnenlichte und dem Tau aussetzt, so daß Ozon wirkt, oder mit anderen Bleichmitteln.

Die Erfahrung, daß der Schmelzpunkt durch Destillation erniedrigt wird, hat natürlich auch zu Versuchen geführt, die Paraffine aus Braunkohlen, aus Schiefer usw. durch Lösungsmittel zu gewinnen. In der Tat kann man durch Benzin und andere Lösungsmittel feste, wachsartige Stoffe ausziehen, deren Schmelzpunkt bei etwa 70° liegt.

Der Beweis ist also geliefert, daß solche Stoffe in den Braunkohlen fertig gebildet sind, nicht nur durch trockene Destillation entstehen.

So treten die verschieden aussehenden Rohstoffe einander näher, und man lernt bei der Verarbeitung des einen, was in gewissem Umfange auch für den anderen paßt.

Anwendung. Hauptsächlich dienen alle diese Kohlenwasserstoffe, wenn sie hart genug sind, zu Kerzen, und zwar allein oder auch im Gemisch mit Stearinsäure usw., d. h. mit den durch Verseifung der Fette gewonnenen Kerzenstoffen.

Die sogenannten Paraffinkerzen sehen also ziemlich verschieden aus, weil die Kohlenwasserstoffe selbst verschieden sind und ferner, weil die Zusätze anderer Art häufig sind. Schon die mittelguten »Paraffinkerzen« aus hartem Kohlenwasserstoff, also vom Schmelzpunkt 56° und Erstarrungspunkt 54°, haben höhere Leuchtkraft als Stearinsäurekerzen.

Der Qualität nach steht das Paraffin somit hoch in der Reihe der Kerzenstoffe. Der Menge nach spielt es im Verkehr keine solche Rolle wie die Stearinsäure, und meistens hat man mit Vermischungen der beiden Leuchtstoffe zu rechnen.

Während also die harten Paraffine als diejenigen gelten, die als Leuchtstoffe benutzt werden, dienen die weicheren zum »Paraffinieren« der Zündhölzer, also um die Flamme des Zündkopfes auf das Holz zu übertragen, wie es sonst der Schwefel tut. Außerdem haben sie ähnliche Verwendungen wie die weichen Fette, und zwar besonders dann, wenn chemische Passivität dabei wünschenswert ist, welche die Fette nicht besitzen.

Bei der Verwendung für Kerzen kann das wachsartige Aussehen des Paraffins auf den ersten Blick täuschen. Die Unterscheidung von Wachs ist aber leicht wegen des verschiedenen Verhaltens gegen starke Schwefelsäure; Wachs wird gebräunt, während Paraffin unverändert bleibt. Der Grund wird gleich bei Wachs angegeben.

Andererseits ist Paraffin leicht von Stearinsäure, die ebenfalls von Schwefelsäure nicht angegriffen wird, zu unterscheiden, weil die Säure in Alkohol löslich ist und sauer reagiert.

Physikalisch kommt das »Ceresin« aus Erdwachs auch insofern dem Bienenwachs sehr nahe, als es klebt, was die Paraffine aus Braunkohlen nicht tun.

Von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die hierdurch gekennzeichnet sind, können wir übergehen auf die

Glyzerin = $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ ist ein 3-wertiger Alkohol.

Fette und Öle.

Diese Stoffe haben, wie wir sehen werden, erstens als solche außerordentlich große Bedeutung für unser Leben und unsere Gewerbe. Sie bilden aber auch durch Spaltung nicht weniger wichtige Produkte: Fettsäuren, Seifen und Glyzerin.

Was die chemische Natur dieser sehr zahlreichen Verbindungen betrifft, so sind die meisten und wichtigsten derselben Glyzeride. Glyzerinester.

Die Bezeichnung hat so allgemeine Bedeutung in diesem Zusammenhange, daß man die andern Nichtglyzeride nennt. Auch bei dem ganzen Verhalten und bei vielen Veränderungen kommt es auf den Sinn dieses Wortes an.

Glyzeride sind chemische Verbindungen, welche einerseits vom Glyzerin abzuleiten sind, andererseits von einer der sogenannten Fettsäuren, zu denen auch die Essigsäure gehört. Z. B. entstehen aus Buttersäure und Glyzerin mehrere Glyzeride, die als Butyrine zu bezeichnen und weiter zu unterscheiden sind.

Der Vorgang kann zwischen 1 Molekül Glyzerin und 1 Molekül Buttersäure nach folgender Gleichung stattfinden:

$$\underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Monobutyrin}}{C_3H_5(C_4H_7O_2)(OH)_2}.$$

Wir haben dann ein Glyzerid, und zwar ein Butyrin, welches näher zu bezeichnen ist als Monobutyrin, weil es nur einen Rest der Buttersäure enthält. Außerdem kann der Vorgang mit zwei und drei Molekülen Buttersäure stattfinden. Dann entstehen auch Glyzeride, auch Butyrine, nämlich Dibutyrin und Tributyrin.

$$\underset{\text{Dibutyrin}}{C_3H_5(C_4H_7O_2)_2 \cdot OH} \text{ und } \underset{\text{Tributyrin}}{C_3H_5(C_4H_7O_2)_3}.$$