

507  
Akadeemilise Keemia Seltsi toimetused, 1.

Tartu ülikooli

Keemilise Laboratooriumi

toimetused

# Tartu ülikooli orgaanilise keemia laboratooriumi uurimistööd põlevkivi alal.

I. osa.

Prof. **Paul Kogerman**, M. Sc., D. I. C.  
laboratooriumi juhataja.

---

Äratrükk ajakirjast „Loodus“ № 7, 1924.

---

Abstract: *Researches on the Chemistry of Estonian  
Oil-Shale.*

Tartu 1924.

K. Mattiesen'i trükk.

# Tartu ülikooli orgaanilise keemia laboratooriumi uurimistööd põlevkivi alal.

I. osa.

Prof. Paul Kogerman, M. Sc., D. I. C.

laboratooriumi juhataja.

Äratrükk ajakirjast „Loodus“ № 7, 1924.

Abstract: *Researches on the Chemistry of Estonian  
Oil-Shale.*

Tartu 1924.

K. Mattiesen'i trükk.

Tartu Riikliku Ülikooli  
Raamatukogu

126750

Sissejuhatus.

Vaevalt leidub mõnd muud tööstuseala, mis nii lähedalt teadusliku uuringuga seotud oleks kui keemiatööstus. Ent põlevkivi-tööstus moodustab ühe osa keemiatööstusest. Tööstuslised protsessid toevad laboratoorseile, eksperimentaalseile andmeile, ja kui need puuduvad, siis ei saa ka tööstus korralikult areneda. Eriti on see maksev tõusva, tärkava põlevkivitööstuse suhtes. Siin on vaja tehniku-inseneri ja teadlase-keemiku koostöötamist. Olles veendunud teadusliku uurimise tähtsusest, otsustas autor muu teadusliku töö kõrval ka põlevkivi keemilisele uurimisele oma tähelepanu pühendada.

Tartu Ülikooli laboratooriumides on põlevkivi juba seitsme-kaheksakümne aasta eest uuritud. Olgu nimetatud siin Petzhold'i<sup>1)</sup> (1850. a.) ja Schamarin'i<sup>2)</sup> (1870. a.) tööd. Neis uurimistöis oli tähelepanu rohkem koondunud mineraal- ja elementaaranalüüside kui aine orgaanilise loomuse uurimisele. Üle neljakümne aasta möödus, kuni ilmasõda põlevkivi uurimise uuesti päevakorrale kiskus. Tolleaegne ülikooli orgaanilise keemia laborat. juhataja prof. A. BogojawlenSKI asus põlevkivi destillatsiooni juurde, kuid ei saavutanud mainitud alal silmapaistvaid tagajärgi, sest ülikooli evakueerimine (1918. a.) katkestas töö. Samal ajal isoleeris prof. J. Narbutti<sup>3)</sup> põlevkivi orgaanilise substantsi enam-vähem puhtal kujul vabana mineraal-osast.

Põlevkivi üksikasjalik keemiline uurimine kuulub aga kõige uuemasse, Eesti ülikooli ajajärku.

Põlevkivi — kukersiidi — keemilised uurimis-meetodid.

Põlevkivi, kivisöe j. m. organogeensete mineraalide uurimiseks tarvitataवाद meetodeid võib järgnevaissse kolme rühma liigitada:

1) reaktiivide tarvitamine, mis põlevkivi orgaanilist ainet hapendavad, lõhustavad, või muul viisil muudavad;

2) lahustajate mõjul mõne osa-aine ekstraheerimine, ilma suurema keemilise muudatuseta ;

3) soojuste tarvitamine, s. t. kas põlevkivi enese või mõne temast ekstraheeritud osa-aine destilleerimine.

Peatume lühidalt nende meetodite juures.

I. Reaktiivid. Reaktiividest tarvitatakse mainitud otstarbeks kõige enam väävel- ja salpeeter-happeid, leelisi, broomi,



1. joon. Töö Kohtla kaevanduses. Pealmised mullakihid kõrvaldatakse käsitsi, mõnikord ka „aurulabida“ abil. Põlevkivi ja paas murtakse kihtide viisi lahti ja veetakse vagonettides kaevandusest välja. Üks tööline kaevab päevas  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  kant-sülda maad, sellest saadakse 125—150 puuda põlevkivi.

hapnikku ning osooni. Loendatud reaktiivide abil lootsid keemikud põlevkivi orgaanilist ainet lihtsamaiks ja kergesti puhastatavaiks ning määratavaiks ühenditeks lõhustada. Seesugused katsed on vähe viljakad olnud, sest et saadud produktide hulk liiga väike oli või esindasid saadused nii lihtsaid ühendeid, mis kaugeleulatuvat lagunemist lasevad oletada ja seega esiaine koosseisu peale liiga vähe valgust heidavad. Siiski on reaktiivide mõjul palju väärtuslikke üldisi näpunäiteid põlevkivi koosseisu kohta saavutatud. Leeliste

ja hapete mõju kukersiidi orgaanilise osa peale on uurinud L. Fokin<sup>4)</sup> ja P. Kogerman<sup>5)</sup>, hapendajate mõju H. A. R. Lindenbein<sup>6)</sup> ning H. Gault ja M. Pfersch<sup>7)</sup>.

II. Lahustajate ehk solventide mõju. Lahustajate abil mõne ühenditerühma ekstraheerimine põlevkivi orgaanilisest osast on eelistatavam uurimismeetod, sest et sel teel orgaaniline aine kõige vähem muutub. Raskust sünnitab aga niisuguste lahustajate leidmine, mis küllaldase osa orgaanilisest ainekse ekstraheeriks. Senised katsed näitavad, et enam tuntud lahustajate (piirituse, eetri, bensooli, toluooli, väävlissüsiniku, kloroformi j. t.) abil saadud ekstrakt õige väikese osa orgaanilisest ainekse moodustab, nimelt alla 1%<sup>5)</sup>.

III. Põlevkivi destilleerimine (utmine)\*). Eelmiste meetodite puudulikkuse tõttu võimaldab ainult destillatsioon ehk utmine, kui ta teatud tingimustes toimetatud, meile kukersiidi orgaanilist osa moodustavate ühendite loomuga lähemalt tutvuda. Destilleerimine kuivalt (ilma veeauruta) annab väga mitmesuguse koosseisuga tooresõli. Mida madalamas temperatuuris põlevkivi destilleeritakse, seda julgemini võib oletada, et meil tõesti tegemist on „esiõliga“ ehk primäärtõrvaga. Kohtla õlivabriku asutamisega avanes võimalus uurimiseks tooresõli küllaldaselt muretseda.

Enne seda õpiti ka Menell-Lukk'i tehases saadud õli tundma.

Menell-Lukk'i katsetehase õli.

Menell-Lukk'i katsetehases ülekuumendatud auruga destilleeritud põlevkivi õli oli tuhmpruun vedelik, erikaal 0,939/17° j. Auruga destilleerimisel läks kogujasse 28,5% tooresõlist; kerge õli erikaal oli 0,795/17°.

Tabel I. Kerge õli fraktsioneerimine.

Temp.	Saak % %		Erikaal 17° C. temperatuuris.	Märkused.
	I.	II.		
Kuni 120° C.	22,1	16,0	0,761	I. Puhastamata õli.
120—150 „	30,0	21,3	0,776	
150—175 „	18,6	22,6	0,789	II. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ja NaOH-ga
175—200 „	19,2	18,2	0,808	
üle 200 „	10,1	25,5	0,868	

\*) Väärtuslikke andmeid utmise mõju kohta pakub K. Luts'u artikkel käesolevas numbris.

Konts. väävelhappega määrates oli küllastamatuid ühendeid 60%. Tooresõli sisaldas kuni 94% küllastamatuid ühendeid, neis oli umbes 55% tsüklilisi (Nastjukov'i reaktsiooni järele). Formooliitreaktsioon andis suurema arvu raske õli jaoks, nimelt 77% küllastamatuid tsüklilisi ühendeid.

### Kohtla katsetehase õli.

Tooresõli omadused.

Uurimiseks saadud Kohtla tooresõli erikaal oli 1,009/15° temperatuuris (Mohr-Westphal'i kaalude abil). Viskosus 5,5 Engler'i järele. Destilleerimine Engler-Levin'i<sup>8)</sup> järele andis järgmised andmed:

Tabel II.

Kuni 220°	1,2%
220°—240°	2,2 „
240—260°	5,3 „
260—280°	6,5 „
280—300°	5,4 „
300—320°	6,4 „
320—340°	10,0 „
340—360°	13,7 „

Kokku 50,7%

Tarvitades Ubbelohde meetodit<sup>9)</sup>, mille juures fraktsioone pidevalt kogutakse, ilma soendamist katkestamata, saadi vähe lahku-minevaid andmeid, mida tabel III selgitab.

Tabel III.

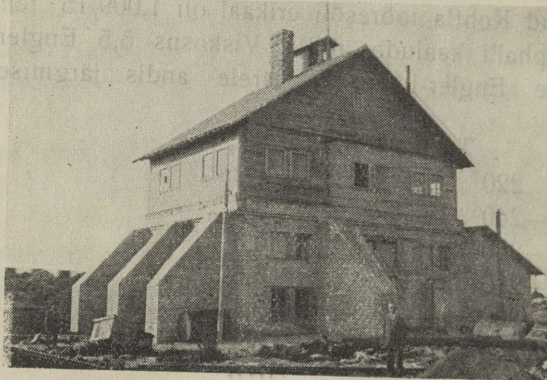
Kuni 170° C.	0,2% (kaalu järele)
170—190 „	0,5 „
190—210 „	0,8 „
210—230 „	2,1 „
230—250 „	3,5 „
250—270 „	4,8 „
270—290 „	5,0 „
290—310 „	5,9 „
310—330 „	7,3 „
330—350 „	13,3 „

Kokku 43,4%

Engleri meetodi järele on õli hulk fraktsioonides umbes 10—15% suurem. Värvu poolest on madalamad fraktsioonid nõrgalt kollased, kõrgemad on tumedamad.

Kohtla katsetehasest saadud õli äratas tähelepanu oma kõrge fenoolidesisaldise poolest, ja esimeses järjekorras asutigi nende ühendite omaduste uurimisele.

Kõikides tooresõli fraktsioonides leiduvad fenoolid \*) isoleerida



2. joon. **Kohtla vana õlivabrik.** Vana õlivabrik (proovivabrik) töötab 3 vahetusega, laseb päevas (24 tunni jooksul) 400—500 puuda põlevkivi läbi ja annab umbes 80 puuda tooresõli. Destillatsiooni-sisseseade on J. Pintsch'i firma poolt valmistatud.

ja identifitseerida nõuab kauakestvat tööd; esialgu piirduti ühe fraktsiooniga, nimelt

230°—270°/760 mm.

Teiste fraktsioonide uurimine kestab praegu edasi.

Fraktsioneerimist toimetati 2,5-liitrilises vaskkolvis, mis jahutajaga ja kogujaga varustatud oli. Kuni 150°

C.-ni destilleeriti harilikku rõhu all, sellest temperatuu-

rist alates aga 60 mm rõhu all. Fraktsioon 230—270° moodustab 8% tooresõlist.

Fraktsiooni omadused: rohekaskollane värv.

Erikaal: 0,8922/15°.

Venivus: 1,442/20° Engler'i järele.

Leekpunkt: 83° C. Martens-Pensky järele.

Keskmine väävliprotsent 0,99.

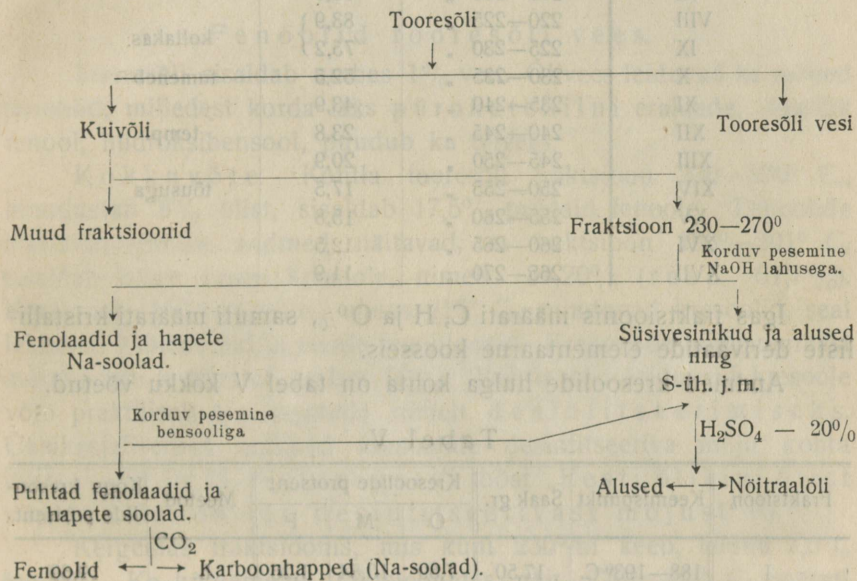
Elementaarne koosseis: C — 83,35%; H — 11,03%; S — 0,99% ja O — 4,63%.

\*) Eksperimentaalsed andmed on võetud Dr. N. Weiderpassi väitekirjast: „Fenoolidest kukersiidiõlis“ etc., „Pharmacia“, lisa, 1924, nr. 1 ja 2. Nimetatud töö moodustab ühe osa orgaan. keemia labor. uurimistööde kavast.

## Fenoolide eraldamine<sup>10)</sup>.

Antud fraktsioon ekstraheeriti neli korda 10% NaOH lahusega (100 sm<sup>3</sup> õli + 50 sm<sup>3</sup> NaOH lahust iga kord). Na-fenolaadid pesti bensooliga, et neid süsivesinikest eraldada. Peale seda puhastati fenolaate ülekuumendatud veeauruga. CO<sub>2</sub> abil eraldati fenolaadid hapete sooladest. Fenoolid moodustavad 20% nimetatud fraktsioonist.

### Fenoolide eraldamiskava.



Esitatud kava alusel eraldati tooresõlist peale fenoolide ka muud ühendite rühmad, nagu alused, happed j. m.

Fenooli kuivatati Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abil ja ekstraheeriti absoluutse eetriga. Ekstraheeritud, puhtad fenoolid moodustavad 17,5% kogu õli fraktsioonist.

Fenoolid fraktsioneeriti 3°—7° C piires, 60 mm rõhu all.

Tabel IV annab ülevaate üksikute fraktsioonide kohta.

Fenooli, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-OH, reaktsioon andis eitava tagajärje.

Kresoolide reaktsioonid olid positiivsed.

Kvantitatiivselt määrati kresoolide hulk fraktsioonides Lederer'i<sup>11)</sup> ja Raschig'i<sup>12)</sup> meetodite järele.

Tabel IV.

Fraktsioon	Keemispunkt	Saak	Värv
I	188—193 <sup>0</sup> C	17,5	värvita
II	193—196 "	28,0	
III	196—201 "	120,5	
IV	201—204 "	93,5	
V	204—208 "	99,5	
VI	208—215 "	116,3	
VII	215—220 "	68,9	
VIII	220—225 "	83,9	kollakas
IX	225—230 "	75,2	
X	230—235 "	52,5	
XI	235—240 "	43,9	tumeneb
XII	240—245 "	23,8	temp.
XIII	245—250 "	20,9	tõusuga
XIV	250—255 "	17,5	
XV	255—260 "	15,8	
XVI	260—265 "	12,5	
XVII	265—270 "	11,9	

Igas fraktsioonis määrati C, H ja O<sup>o</sup>/<sub>10</sub>, samuti määrati kristalliliste derivaatide elementaarne koosseis.

Andmed kresoolide hulga kohta on tabel V kokku võetud.

Tabel V.

Fraktsioon	Keemispunkt	Saak gr.	Kresoolide protsent			Meetod	Kogu kresoolide protsent
			O	M	P		
I	188—193 <sup>0</sup> C.	17,50	7,59	10,84	1,26	L.	19,69
II	193—196 "	28,00	6,40	19,50	1,58	L.	27,48
III	196—201 "	120,50	6,50	31,20	1,50	L.	39,20
IV	201—204 "	93,50	2,42	22,50	1,34	L.	26,26
V	204—208 "	99,50	—	21,60	—	R.	21,60
VI	208—215 "	116,30	—	7,77	—	R.	7,77

Mis kõrgemasse fraktsioonidesse puutub, siis võib katseliste andmete põhjal otsustada, et seal leiduvad fenoolide di- ja trimetüül-derivaadid, kuid isomeere ei läinud korda eraldada.

Nagu katsed puhtate kresoolidega näitavad, ei ole Lederer'i meetod kvalitatiivne. Igast isomeerist läheb teatud osa kaduma<sup>11)</sup>. Neid eksperimendi parandusi arvesse võttes saame lõpliku pildi kresoolide sisalduvuse kohta.

Tabel VI.

Fraktsioon.	188—193 <sup>o</sup> C.		193—196 <sup>o</sup> C.		196—201 <sup>o</sup> C.		201—204 <sup>o</sup> * C.		204—208 <sup>o</sup> C.		208—215 <sup>o</sup> C.	
Kresool. isomeer.	leitud	tõepoolest võib olla	leitud	tõepoolest võib olla	leitud	tõepoolest võib olla	leitud	tõepoolest võib olla	leitud	tõepoolest võib olla	leitud	tõepoolest võib olla
O.	7,59%	10,62%	6,4%	8,96%	6,5%	9,1 %	2,42%	3,39%	—	—	—	—
M.	10,84%	17,34%	19,7%	31,2 %	31,2%	49,92%	22,5 %	36,0 %	21,6%	34,56%	7,77%	12,43%
P.	1,26%	1,59%	1,58%	2,84%	1,5%	2,7 %	1,34%	2,4 %	—	—	—	—

## Fenoolid tooresõli vees.

Tooresõli sisaldab umbes 1<sup>o</sup>/<sub>0</sub> vett. Õlives leiduvad ka mõned fenoolid, milledest korda läks pürokatehiini eraldada. Harilik fenool, hüdroksibensool, puudub ka õlives.

Kokkuvõtte. Kohtla tooresõli fraktsioon 230—270<sup>o</sup> C., moodustab 8<sup>o</sup>/<sub>0</sub> õlist, sisaldab 17,5<sup>o</sup>/<sub>0</sub> puhtaid fenole. Fenoolide fraktsioneerimise andmed näitavad, et fraktsioon 196<sup>o</sup>—201<sup>o</sup> C. sisaldab kõige enam kresooli, nimelt: 39,20<sup>o</sup>/<sub>0</sub> (resp. 61,7<sup>o</sup>/<sub>0</sub>). Kõrgemais fraktsioonides, alates 215<sup>o</sup> C., puuduvad kresoolid, seal leiduvad ksüleenoolid ja nende homologid. Kresoolide kogusummast moodustab m-kresool umbes 50<sup>o</sup>/<sub>0</sub>. Kohtla õlis leiduvaid kresooli võib praktiliselt ära kasutada, nimelt desinfitseerimiseks. Üksikasjalisemad andmed kresoolide desinfitseeriva mõju kohta leiab lugeja Dr. N. Weiderpass'i tööst „Eesti õlikivi õlist saadud fenoolide desinfitseerivast mõjust“<sup>13)</sup>.

Kergemas fraktsioonis, mis kuni 230<sup>o</sup>-ni keeb, leidub 7,5<sup>o</sup>/<sub>0</sub> fenole. Ka kõrgemates fraktsioonides, näit., 270<sup>o</sup>—330<sup>o</sup> C. määrati fenoolide üldhulk, mis leiti 21,3<sup>o</sup>/<sub>0</sub> olevat.

## Karboonhapped Eesti põlevkivi-õli fraktsioonis.

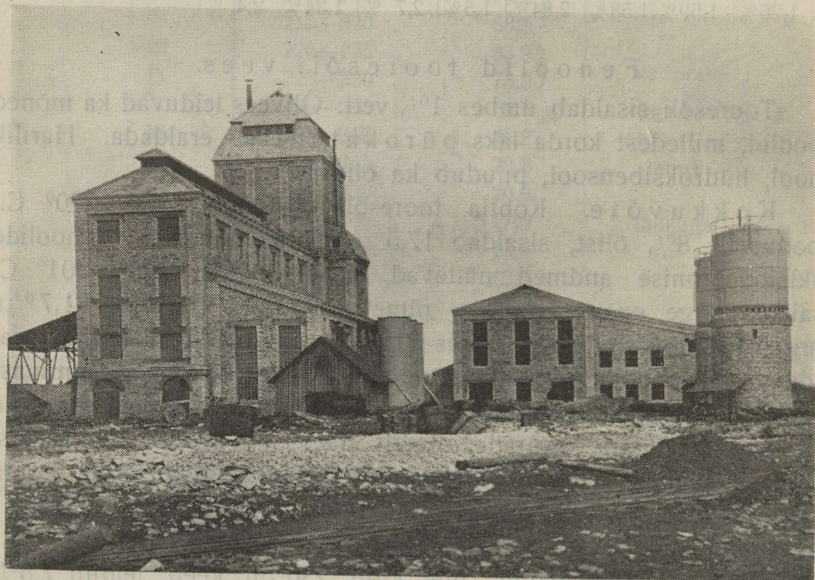
175—225<sup>o</sup> C. (40 mm).\*)

Karboonhapete hulk määrati tooresõlis Marcusson ja Picard'i<sup>14)</sup> [Marcusson und Picard, Zeitschr. f. angew. Chem. 34,201 (1921)] järele järgmiselt: 50 sm<sup>3</sup> tooresõli segati 50 sm<sup>3</sup> 5 — norm. NaOH-i lahusega ja lasti veevannil umbes 1/2 tundi seista, tihti segi raputades. Selle järele lasti kihte eraldada ja loeti ära õli hulk, mis

\*) Eksperimentaalsed andmed stud. chem. J. H ü s s e poolt.

oli vähenenud (ehk hulk, mille peale NaOH-i lahus oli suurenenud). Soendamine sündis mõotklaasis. Õli hulk oli vähenenud 18 sm<sup>3</sup> võrra, mis ruumala järele 36% tooresõlist välja teeb. Siis lisati 200 sm<sup>3</sup> vett juurde ja ekstraheeriti NOH-is lahutamata osas eetriga välja. Eetri destilleerimise järele saadi süsivesinikkude ja aluste hulk teada.

NaOH-i lahusesse lähevad fenoolid ja happed, fenolaatide ja



3. joon. **Uus õlivabrik.** Vabrik hakkab töötama veel käesoleval aastal. Läbilaskevõime öö-päeva jooksul 12 000 puuda põlevkivi; annab sama aja jooksul 2400 puuda tooresõli.

hapete naatriumsoolade näol. Nende eraldamiseks lasti lahusest CO<sub>2</sub>-gaasi läbi, mis läbi fenoolid vabanesid, kust nad eetriga eraldati. Järelejäänud rasvhapete naatriumsoolade ja sooda lahusest vabanesid hapustamise järele lahjendatud H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ga rasvhapped, mis eetriga välja ekstraheeriti ja viimase destilleerimise järele happed kätte saadi.

Kokkuvõetult saadi järgmised andmed, kaalprotsentides, tooresõli kohta:

Süivesinikud + alused . . . . .	72,3%
Fenoolid . . . . .	22,4 „
Karboonhapped . . . . .	4,0 „
Kaotused . . . . .	1,3 „
	<u>100,0%</u>

### Õli fraktsioon 175°—225° C (40 mm).\*)

Fraktsioneerimist toimetati, nagu eelmiselgi juhtumusel, punasest vasest retordis 2½-liitrilise ruumalaga, millesse korraga üks kilogramm õli mahutati. Enne kuumutati hariliku rõhu all kuni 160° C., et õlis leiduv vesi eralduks, mis muidu destilleerimist väga raskendab ja iseäranis vaakuumdestilleerimisel tihti „üleviskamist“ põhjustab. Selle järele kui vesi eraldatud, jätkati destilleerimist 40 mm rõhu all.

Erikatse näitas, et õli destilleerimispunktid 270° C. ja 330° C. vastavad 40 mm rõhumisel umbes 175° C. ja 225° C.

Seega võeti fraktsiooni 175° C. kuni 225° C. (40 mm). Üldiselt destilleeriti 50 kg tootesõli, mis andis 8271 gr fraktsiooni, moodustades 16,5% õlist, kuna enne nimetatud fraktsiooni 15,2% üle läks.

Saadud fraktsiooni destilleerimiskatse andis hariliku rõhu all järgmised andmed, mis allpool-toodud tabelis näha.

Selle järele läheb enne 270° C. 24% õli ja 11% üle 330° C. keevaid õlisid kogujasse.

Tabel VII.

Kuni 270° C. —	24,0%
270°—280° „ —	16,4 „
280—290 „ —	14,6 „
290—300 „ —	12,6 „
300—310 „ —	8,6 „
310—320 „ —	5,4 „
320—330 „ —	6,7 „
Üle 330 „ —	11,0 „
Kaotused	0,7 „

Kokku 100,0%

\*) Kuna tootesõli kergemas osas leiduvate hapete uurimine juba enamalt alatud oli teises laboratooriumis (tehnoloogia-laboratooriumis H. Sossi poolt), siis võeti üksikasjalisele uurimisele kõrgem fraktsioon 270°—330° C., mis 40 mm rõhu juures vastas 175°—225°-ni.

Fraktsioon kujutas enesest rohekaskollast fluorestseerivat õli, mis alguses läbipaistev oli, kuid mõne päeva järele sedavõrt tumenes, et valgusekiired enam läbi ei pääsnud. Tema muutumine esimeste päevade jooksul peale destilleerimist on niivõrt suur, et seda võib jälgida isegi erikaalu muutumise teel. Näiteks määrati tema erikaalu Mohr-Westphal'i kaalude abil igapäev 9 päeva jooksul, kusjuures enam püsiva erikaaluni jõuti. Samuti muutuvad ka teised füüsilised omadused värsket fraktsiooni puhul.

Viskoossus ehk venivus, määratud Engler'i viskosimeetri abil, andis järgmised resultaadid:

20° C. temperatuuris	—	2,2	Engler'i kr.
30	"	1,9	" "
40	"	1,8	" "
50	"	1,6	" "

Leekpunkt, Pensa-Martens'i aparaadiga määratud, oli täitsa värskel fraktsioonil 105° C., kuna ta mõni päev seisnud fraktsioonil 113,5° C. oli.

Fraktsiooni elementaar-analüüs andis järgmised resultaadid:

Tabel VIII.

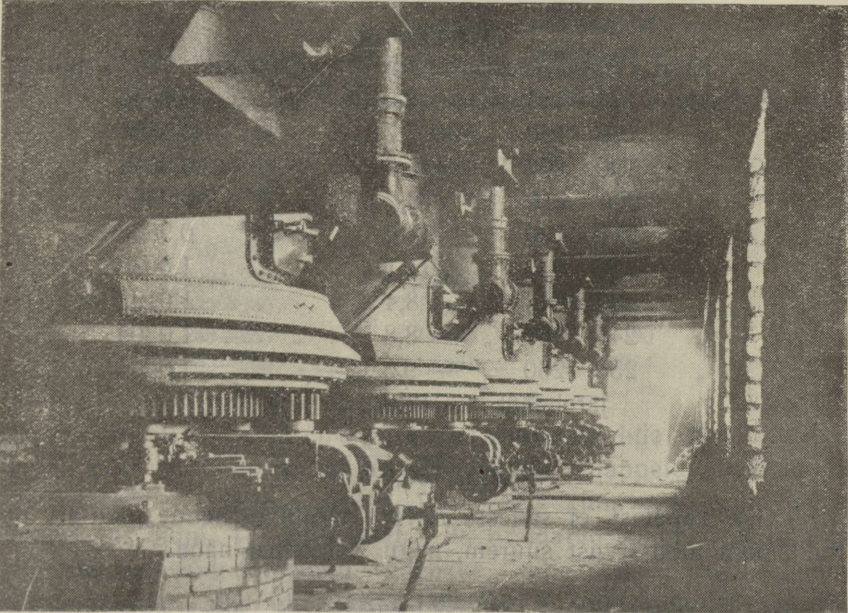
I.	II.	Keskmine
C — 84,30 %	84,38 %	84,44 %
H — 10,24 "	10,30 "	10,27 "
N — 0,21 "	0,17 "	0,19 "
O — 4,00 "	4,18 "	4,09 "
S — 1,05 "	1,07 "	1,06 "

Väävel määrati Cariuse meetodi järele (Dr. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verbindungen, lhk. 145, 1903. a.)<sup>15)</sup>, lämmastik Dumas'e järele, kuna hapnikku võeti vahena 100,00 % õli ja teiste elementide % vahel. Põletamisel tarvitati PbCrO<sub>4</sub> (vääveli sisalduvuse tõttu). Samasugune katse kārboonhapete sisalduvuse kohta Marcusson ja Picard'i järele, nagu seda tooresõliga tehti, andis järgmised andmed nimetatud fraktsiooni koosseisu kohta:

süivesinikud + alused	75,5 %
fenoolid . . . . .	20,7 "
karboonhapped . . . . .	2,4 "
kaotused . . . . .	1,4 "
Kokku	100,0 %

## Hapete eraldamine ja nende omadused.

Eelkatsete abil tehti kindlaks hapete eraldamiseks tarvilik naatriumhüdroksiüdi hulk. 8 liitrit õli segati 7 liitri NaOH 10% lahusega ja lasti harilikus temperatuuris 3 päeva seista, aeg-ajalt lõksutades. Lõpuks soendati segu 70—80° temperatuuris üks päev. Sifoni abil eraldati süsivesinikkude kiht. Fenolaate ja hapete soolad puhastati eetriga ja lõhustati fenolaadid CO<sub>2</sub> abil.



4. joon. Uue vabriku põrand. Näha on keerleva resti hammasratta-värk ja pahemal pool tuha edasiandmise „keel“.

Hapete segu puhastati ka eetriga ja sooda lahusega. Hapustatud lahusest ekstraheeriti vabad happed eetriga. Saak oli 168 gr happed, seega 2,3% fraktsioonist. Saadud happed esinevad tumeda, õhukestes kihtides läbipaistva punaka vedelikuna. Happed lahustuvad täielikult leelistes, eetris ja alkoholis, kuna lahustuvus vees võrdlemisi väike on. Erikaal 1,0376, 18,8° C. juures. Tooreshapete jood-arv 85,3. Elementaarne koosseis (keskarv) C—71,34%; H<sub>2</sub>—10,87% ja O<sub>2</sub>—17,84%.

Tooreshapetest destilleerus veeauruga 45,6%. Veeauruga des-

tilleeritud happed olid kollakat värvi ja iseloomuliku lõhnaga, nende elementaarne koosseis on järgmine: C—68,42%, H<sub>2</sub>—10,76% ja O<sub>2</sub>—20,82%. Sellest selgub, et veeauruga mittelenduvad happed süsinikurikkamad on.

Üksikute hapete eraldamiseks tarvitati nende hõbedasoolasid. Hapete paremaks uurimiseks fraktsioneeriti nad CO<sub>2</sub>-voolus 120 mm rõhu all, et küllastamatute hapete lagunemist võimalikult ära hoida. Tabel IX annab ülevaate fraktsioneerimise tagajärgedest:

Tabel IX.

Hapete	Kuni 170° C. (vesi) — 1,5%	Erikaalud 17° C. juures.
frakts : 170—180° C.	— 2,9 „ . . . .	0,9545
” ” 180—190 „	— 7,7 „ . . . .	0,9591
” ” 190—200 „	— 5,5 „ . . . .	0,9649
” ” 200—210 „	— 12,2 „ . . . .	0,9667
” ” 210—220 „	— 13,5 „ . . . .	0,9808
” ” 220—230 „	— 11,1 „ . . . .	1,0030
” ” 230—240 „	— 8,4 „ . . . .	1,0193
” ” 240—250 „	— 8,8 „ . . . .	1,0304
” ” 250—260 „	— 9,3 „ . . . .	1,0446
	järelejääk — 17,0 „	
	kaotused — 2,1 „	
Kokku 100,0%		

Osa hapetest ei sadestu AgNO<sub>3</sub> mõjul ja nende jood-arv on fraktsiooni jood-arvust suurem, nagu X tabelist näha:

Tabel X.

Fraktsioon	Jood-arv		Lahusesse jäänud hapete %
	fraktsioonil	hapetel, mille hõb. sool. lahustuvad	
170—180° C.	50,8	—	—
180—190 „	56,9	76,3	15,8
190—200 „	58,5	71,1	15,4
200—210 „	59,2	67,3	16,8
210—220 „	65,5	85,6	15,8
220—230 „	68,4	93,4	17,2
230—240 „	72,2	98,4	17,3
240—250 „	81,3	108,1	18,2
250—260 „	105,7	133,7	18,5

Lahusesse jäänud hapete % (vaata X tabel) näitab, et nende hulk kasvab fraktsiooni kõrgusega.

Peale selle määrati veel nii fraktsiooni kui ka mittedestivate ( $\text{AgNO}_3$  abil) hapete murdumiskoeffitsient (refraktsiooni indeks), mis kokku võetud XI tabelis.

Tabel XI.

Fraktsioon	Murd.-koeff. fraktsioonil	Murd.-koeff. hapetel, mis lahusesse jäid
170—180° C.	1,4406	—
180—190 „	1,4490	1,4761
190—200 „	1,4554	1,4949
200—210 „	1,4637	1,4817
210—220 „	1,4749	1,4991
220—230 „	1,4886	1,5117
230—240 „	1,5051	1,5218
240—250 „	1,5105	1,5190
250—260 „	1,5261	1,5264

Kokkuvõtte hapete kohta. 1) Kohtla õli fraktsioon kuni 270°-ni sisaldab umbes 2% karboonhappeid, fraktsioonis 270°—330° C. leidub 2,4% happeid, kuna tooresõli-hapete sisaldvus kuni 4%-ni tõuseb. 2) Eraldatud happed kujutavad enesest venivaid tumedaid vedelikke, mille erikaal on kergemal fraktsioonidel alla ühe, kuna kõrgemal fraktsioonidel see üle ühe tõuseb. Oma iseloomu poolest kuuluvad need happed peasjalikult küllastatud ja küllastamata alifaatiliste hapete hulka. Fraktsiooni kõrgusega tõuseb küllastamata hapete hulk.

Nagu hõbedasoolade analüüs näitas, leiduvad seal happed, alates kuue süsinikuaatomiga ja lõpetades hapetega, mis kuni 15 aatomit süsinikku sisaldavad.

Hõbedasoolade fraktsioneerival sadestamisel jäi lahusesse teatav protsent happeid, mille hulk fraktsiooni kõrgusega tõuseb: need on rohkem küllastamata iseloomuga kui sadestatud happed. Nende hapete murdumiskoeffitsiendid olid ka suuremad kui vastaval fraktsioonil.

### Lämmastikku sisaldavad alused. \*)

Aluste eraldamiseks pesti tooresõli esiteks NaOH lahusega ja siis ekstraheeriti alused väävelhappega, alguses 10% -sega ja lõpeks 20% -ga. Hapu lahus kesendati NaOH-ga. Üks osa aluseid eraldub õlika kihina, teine osa aga sadestub ühes vesihapenditega (Fe ja Al). Peale seda ekstraheeriti alused eetriga. Aluste puhastamist toimetati mitu korda. Lõplikult kuivatati aluste ekstrakti eetris Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ga ja vabastati veevannil eest.

Puhastatud alused moodustavad 0,15% tooresõlist.

Aluste omadused. Ülalkirjeldatud viisil puhastatud alused moodustavad punaka, iseloomuliku lõhnaga vedeliku; lõhn on „magus“, kinoliini lõhna meeldetuletav. Erikaal 0,9731, 15° j. Murdumisindeks n. = 1,539. Kvalitatiivne reaktsioon tõestas primäärsete amiinide olemasolu, mis peaaesjalikult tsüklilise ehitusega. Aluste keskmine elementaar-analüüs: C—81,54%; H<sub>2</sub>—9,59% ja N—8,59%.

Aluste fraktsioneerimine. Aluseid fraktsioneeriti kahes osas, kumbki 100 sm<sup>3</sup>, üks hariliku rõhu, teine 50 mm rõhu juures. Fraktsioneerimise tagajärjed on XII ja XIII tabelis kokku võetud. Üksikute fraktsioonide omadused on toodud XIV tabelis.

Tabel XII.

Aluste fraktsioneerimine 756 mm juures.

Fraktsiooni temperatuur	Aluste hulk sm <sup>3</sup>	Üldine fraktsioonide hulk
90—150°	1,0	1,0
150—180,,	8,1	9,1
180—190,,	4,5	13,6
190—200,,	6,0	19,6
200—210,,	9,0	28,6
210—220,,	8,6	37,2
220—230,,	9,6	46,8
230—246,,	13,8	60,6
246—256,,	5,2	65,8
256—266,,	14,0	79,8
kaotused ja ülejääk	20,2	100,0

\*) Eksperimentaalsed andmed stud. chem. E. Zastroff'i poolt.

Tabel XIII.

Aluste fraktsioneerimine 50 mm juures.

Fraktsiooni temperatuur	Aluste hulk sm <sup>3</sup>	Üldine frakts. hulk
90—150 <sup>o</sup>	0,2	0,2
150—180,,	5,0	5,2
180—190,,	5,2	10,4
190—200,,	5,8	16,2
200—210,,	8,2	24,4
210—220,,	12,2	36,6
220—230,,	10,6	47,2
230—240,,	9,6	56,8
240—250,,	8,5	65,3
250—260,,	9,7	75,0
260—272,,	8,7	83,7
kaotused ja ülejääk	16,3	100,0

Tabel XIV.

Fraktsiooni nr.	Temperatuur	Erikaal	Refraktsioonide indeks	Fraktsiooni hulk
I	90—160 <sup>o</sup>	—	1,481	4,0
II	160—170,,	—	1,494	2,2
III	170—175,,	0,9060	1,494	3,3
IV	175—180,,	0,9145	1,496	3,4
V	180—185,,	0,9222	1,496	6,2
VI	185—190,,	0,9261	1,497	5,6
VII	190—192,,	0,9280	1,498	5,8
VIII	195—200,,	0,9300	1,499	8,3
IX	200—205,,	0,9352	1,502	6,0
X	205—210,,	0,9403	1,504	7,8
XI	210—215,,	0,9465	1,508	9,0
XII	215—220,,	0,9517	1,512	6,6
XIII	220—225,,	0,9489	1,515	7,6
XIV	225—230,,	0,9618	1,524	7,2
XV	230—235,,	0,9683	1,529	8,4
XVI	235—240,,	0,9762	1,536	11,1
XVII	240—245,,	0,9844	1,543	11,0
XVIII	245—250,,	0,9977	1,551	14,0
XIX	üle 250,,	—	—	9,2
				136,5

Tabel XV.

Fraktsioonide temperatuur	Kaalutised grammides	N %	Keskmine molekul-kaal N järele
170—175 <sup>o</sup>	0,1015	11,15	125,6
180—185,,	0,0938	11,08	126,4
190—195,,	0,1305	10,46	133,9
200—205,,	0,1004	10,12	138,4
210—215,,	0,1104	9,56	146,5
215—220,,	0,1227	10,11	139,6
220—225,,	0,1430	9,76	143,5
225—230,,	0,1522	9,13	153,4
230—235,,	0,1030	8,96	156,3
240—245,,	0,1140	8,93	156,9

Huvitavaid tagajärgi andis lämmastiku % määramine. Madalamais fraktsioonides leidub üle 11% N, mis kuni 210—215<sup>o</sup>-ni langeb, siis aga jälle 10%-ni tõuseb, nagu seda XV tabel näitab. Dr. Golmer<sup>16)</sup> pani samasugust nähtust kivisöe „madaltemperatuuri“ tõrva aluste juures tähele. Üksikuid aluste rühmi katsuti kristalsete kaksiksooladena eraldada, mis viie fraktsiooni juures pikriinhappega järgmised tagajärjed andis.

90 <sup>o</sup> —180 <sup>o</sup>	—	kaksiksoolad, kristallid.
180 <sup>o</sup> —205 <sup>o</sup>	—	„ kristallide ja õli segu.
205 <sup>o</sup> —215 <sup>o</sup>	—	„ õli.
215 <sup>o</sup> —235 <sup>o</sup>	—	„ kristallide ja õli segu.
235 <sup>o</sup> —250 <sup>o</sup>	—	„ kristallid.

Kokkuvõte. 1) Kohtla õli sisaldab 0,15% aluseid, mis peaaesjalikult 160<sup>o</sup>—260<sup>o</sup> temperatuuris keevad.

2) Keemiliste omaduste poolest lähevad nimetatud alused hariliku kivisöe-tõrva alustest lahku.

3) Suurem osa alustest ei muutu õhu käes seismisel, kuna umbes 25% pigiks muutub.

4) Kohtla õli vees leidub umbes 0,3% ammoniaaki ja vähesel määral ka püridiini.

Tabel XVI.

	I fr. 102°—135° 75 mm	II fr. 135°—150° 75 mm	III fr. 150°—170° 75 mm	IV fr. 170°—190° 75 mm	V fr. 160°—180° 25 mm	Jäänus
värv . . . . .	helekollane	kollane	kollak. roh.	roheline	punak. roh.	must. rohel.
fluorests. . . . .	Fluorestseerivad rohekalt					
erik. . . . .	0,849	0,856	0,861	0,868	0,883	0,95
leekpunkt . . . . .	49° C.	71° C.	81° C.	102° C.	117° C.	138° C.
destill. % . . . . .	19%	18%	27%	21%	8%	7%
dest. hulk . . . . .	475 gr.	450 gr.	675 gr.	525 gr.	200 gr.	175 gr.
20° viskoossus	1,04	1,12	1,18	1,27	1,49	3,71
50°C. viskoossus	1,02	1,06	1,09	1,13	1,25	1,51

Nöitraal-õli fraktsioon 230°—270° (760 mm.)\*).

Õli, mis fenoolidest ja hapetest vabastatud, pesti korduvalt 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ga ja pärast veega. Nöitraal-õli erikaal (240—270°) oli 0,868; viskoossus 1,4; leekpunkt 74°. Elementaarne koosseis: C — 84,2%, H<sub>2</sub> — 12,2%, S — 1,3% ja O<sub>2</sub> — 2,3%. Nimetatud fraktsioon keeb 75 mm rõhu juures 156°—196° C-ni.

Üksikute fraktsioonide omadused on toodud XVI tabelis.

Selge pildi küllastatud ja küllastamatute ühendite vahekorrad üksikuis fraktsioonides annab XVII tabel. Paraffiinide hulk määrati dimetüülsulfaadi abil\*\*). Edeleanu<sup>17)</sup> poolt soovitatud SO<sub>2</sub> abil eraldumine ei annud meie õli juures tagajärgi.

Üldine kokkuvõte. Käesolevas artiklis toodud andmed pakuvad vaid katkendilise pildi meie põlevkivi-õli koosseisust ja tema omadustest; tööd jätkub siin veel mitmele. Ja needki tabelid, esitades ainult „kondikava“, ei kõnele palju võhikule.

Mis ainega on meil siin tegemist, kas tõrvaga või maa-õliga, naftaga? küsib harilik lugeja. Saadud andmed näitavad, et põlevkivi-õli harilikust maa-õlist ja kivisöe-tõrvast tublisti lahku läheb. Ta sarnastub teatud piirini oma koosseisu poolest tõrvaga, mida kivisöest saadakse destilleerimise teel madalal temperatuuril, s. t. 500°—600° juures. Siiski on ka nende kahe vedeliku koosseisus suuri lahkuminekuid.

\*) Eksperimentaalsed andmed K. Volmari poolt.

\*\*\*) Dimetüülsulfaat-meetod pole täiesti kvantitatiivne. Siin tarvitati teda lihtsuse pärast.

Tabel XVII.

Frakt. nr.	Frakt. k. p. 75 mm	Paraffiiniide %	Jood-arvud
1	86—105 <sup>o</sup>	38%	195,23
2	105—110,,	42 „	147,30
3	110—116,,	48 „	126,12
4	116—123,,	54 „	124,2
5	123—128,,	57 „	119,03
6	128—130,,	58 „	117,5
7	130—135,,	62 „	117,0
8	135—140,,	64 „	116,3
9	140—145,,	65 „	113,5
10	145—148,,	66 „	110,4
11	148—150,,	67 „	108,3
12	150—153,,	69 „	106,8
13	153—155,,	70 „	104,3
14	155—158,,	72 „	100,8
15	158—163,,	72 „	99,3
16	163—170,,	76 „	98,82
17	170—172,5 <sup>o</sup>	76 „	96,23
18	172,5—175 „	76 „	95,96
19	175—180 „	76 „	95,56
20	180—185 „	76 „	95,56
21	185—190 „	78 „	95,47
	v. 25		
22	160—167 <sup>o</sup>	78 „	95,67
23	167—172,,	72 „	101,3
24	172—180,,	70 „	103,2
	v. 75		
I	102—135 <sup>o</sup>	52 „	126,3
II	135—150,,	62 „	110,3
III	150—170,,	72 „	104,3
IV	170—190,,	76 „	96,8
	v. 25		
V	160—180 <sup>o</sup>	74 „	103,5
nöitraalfrakt.	102	68 „	105,3

Puhastamata kujul võib põlevkivi-õli kütteõlina tarvitada; see oleks aga hea produkti „pillav“ kasutamine. Palju rohkem tulu saame, kui tooresõli puhastame, rafineerime. Esiteks võime temast väärtuslikke desinfitseerivaid aineid, kresoole eraldada, siis nöitraalmääreõlisid valmistada ja kergematest fraktsioonidest head „kerosiini“

— lambiöli — saada. Lõppeks jääb järgi pigi, mille järele nõudmine väga suur. Sellest järgneb, et põlevkivi-öli esitab väärtuslikku tooresainet, millest otstarbekohasel puhastamisel, erimeetodite abil, terve hulga hinnalisi turuprodukte võime valmistada.

### Kirjandus.

(Numbrid on tekstis antud.)

1) Petzhold. „Ein neues brennbares Mineral aus Esthland“. Erdmanns Journal für prakt. Chemie. Bd. 51 (1850).

2) Schamarin. „Chemische Untersuchung des Brandschiefers von Kuckers“. Archiv f. Naturkunde Liv-, Esth.- und Kurlands, I Ser. B. 5, 1870.

3) Narbutt. „Die Isolierung der organischen Substanz im estländischen Brandschiefer“ Z. f. angew. Chem. № 40, 1922, lhk. 238.

4) Фокин: О строении и продуктах распада битуминозных горных пород Эстляндии. Горн. журн. 1913, II.

5) Когерман. „The Chemical Composition of the Esthonian M.-Ordovician Oil-bearing Mineral „Kuckersite“, Acta et Comm. Univers. Dorp. A. III. 6.

6) Lindenbein. „La Kuckersite“. Arch. des Sciences phys. et nat., 5-me Période — Vol. 3, 1921.

7) Gault et Pfersch. „Étude préliminaire de Schistes d'Esthonie“. Bull. du Labor. du Petrole, Université de Strasbourg, T. I, Mars 1922. lhk. 100.

8) Engler-Levin. Dingl. polyt. Journ., 1886, V, 261, lhk. 32.

9) Ubbelohde. Mitteil. a. d. Königl. Materialprüfungsamt, 1907, H. 5, lhk. 264.

10) Weiderpass: „Fenoolidest kukersiidi-ölis, eriti fraktsioonis 230—270°“. Väitekirj, Tartu 1923 a. „Pharmacia“, N 1—2, 1924.

11) Lederer Frdl. IV. (1894—1897) lhk. 91. Uuemad andmed Ledereri meetodi kohta: Gluud ja Breuer; „Gesamm. Abhandl. zur Kenntnis der Kohle“. Prof. F. Fischer, 1918 a. lhk. 236.

12) Raschig, Z. f. ang. Chem. 13, 1900, 760.

13) Weiderpass: „Eesti õlikivi-ölist saadud fenoolide desinfitseerivast mõjust“. Eesti Arst, nr. 10, 1923, lhk. 277—282.

14) Marcusson und Picard: Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 201, (1921).

15) H. Meyer: Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verbindungen, lhk. 145, 1903 a. väljaanne.

16) Golmer, „Beiträge zur Kenntnis der Basen aus Steinkohlenurteer“, Brennstoff-Chemie, nr. 1, 1923.

17) Edeleanu, Bull. A. I. M. E. 93, 2313. 1914.

P. S. Peale nimetatud küsimuste on laboratooriumis terve rida teisi põlevkivi-keemia alasse puutuvaid küsimusi lahendamisel.



## Abstract: Researches on the Chemistry of Kohtla (Esthonian) Shale-Oil.

By P. N. Kogerman

The oil-shale, so called *kukersite*, is distilled at Kohtla (Esthonia) in internally heated producer-retorts, designed J. Pintsch Ltd., Berlin. The daily production of a single retort is approxim. 45 galls. of oil. The shale yields on a large scale 20% of crude-oil. The temp. of distillation approxim. 500° C.

Sp. gravity of crude-oil (with 1% of H<sub>2</sub>O only) is 1,009 at 15°; viscosity — 5,5 (Engler) at 15° C. The results of a distillation-test (*Engler-Levin's* method) are given in the Table II (p. 5): — the column I shews B. P.s; the column II — percentages of oil. The results of the *Ubbelohde* distillation-test are different and slightly lower (Table III). The isolation of individual compounds from such a complex mixture, as shale-oil, is extremely difficult, but nevertheless some fractions were analysed thoroughly.

The ultimate composition of oil is as follows: — C — 81,26%; H — 10,15%; O — 7,26%; S — 1,08% and N — 0,25%. The dry shale oil contains: —

Neutral bodies (chiefly hydrocarbons) . . .	72,1%
Phenols . . . . .	22,4 „
Carboxylic acids . . . . .	4,0 „
Bases . . . . .	0,2 „
Loss . . . . .	1,3 „
	<hr/>
	100,0%

**Part I. Phenols.** The phenols were extracted with 10% NaOH — Sol<sup>n</sup>, purified by benzene extraction and redistilled.

The phenol contents of some fractions are following:

Up to 230° C — 7,5%

230°—270° „ — 17,5 „

270°—330° „ — 21,3 „

The „*carbolic acid*“,  $C_6H_5OH$ , is absent. The fraction  $230^{\circ}$ — $270^{\circ}$  C forms 8% of the crude-oil; Sp. gravity of the fraction — 0,892 at  $15^{\circ}$  C; viscosity 1,5 (Engler) at  $20^{\circ}$  C; flash point —  $83^{\circ}$  C (Martens-Pensky).

The results of fractionation from this fraction of phenols, are given in the Table IV (p. 8): — column II shews B. P. s; column III — yield in g. s and column IV — the colour.

The *cresols* were isolated and identified both by the Lederer's and Raschig's methods.

Table V shews: — column I — No.s of fractions; column II — B. P. s; column III — yield in g. s; column IV — % of *cresols* (*O*-ortho; *M*-meta-, and *P*-para); column VI gives the total % of *cresols*. In higher fractions the *xylenols* and their homologs were identified. In pitch remain phenols of high density and of unknown structure.

**Part II. Carboxylic acids.** The acids were separated from phenols by carbon dioxide. The fraction of crude oil up to  $270^{\circ}$  contains 2% of acids; the fraction  $270^{\circ}$ — $330^{\circ}$  C — 2,4%. The higher acids (B. P. s;  $270^{\circ}$ — $330^{\circ}$  C) are dark viscous liquids. Table VIII shews the ultimate composition of the fraction  $270^{\circ}$ — $330^{\circ}$  C. Table IX shews the results of the fractionation of *acids*: — column I — B. P. s; column II — %, and column III — sp. grav. at  $17^{\circ}$  C. In Table X are given the *iodine values* (jood-arv): — column I — fractions; column III — iodine No.s of the acids, the Ag-salts of which are soluble, and column IV — the percentages of acids which do not give a precipitate with  $AgNO_3$ -sol<sup>n</sup>.

The *refractive indices* (at  $17^{\circ}$  C) are given in the Table XI: — column II — refract. indices of the fractions; column III — of the acids, which remain in the solution.

*Character of the acids.* The acids are mainly saturated and unsat. fatty acids. The analysis of Ag-salts show that fraction  $270^{\circ}$ — $330^{\circ}$  C contains acids from  $C_6$  to  $C_{15}$ . The unsaturation increases with the rise of the temp.

**Part III. Bases.** The crude oil was washed with NaOH soln. and the bases extracted with 10% and 20%  $H_2SO_4$ . The acid extract was neutralized with NaOH. The bases were purified by ether extraction. The pure bases form a reddish liquid, with „sweat“ (quinoline-like) odour. Sp. gr. at  $15^{\circ}$  C — 0,973. Refractive index

1,539/18° C. Ultimate composition of the bases: — C — 81,54%; H — 9,59% and N — 8,59%. The qualitative reactions shew the presence of primary amines (chiefly cyclic). In Table XII are given the results of fractionation of bases under 756 mm. pressure; in Table XIII — fractionation under 50 mm. pressure: — column I (both Tables) B. P. s; column II — quantities of bases in cc; column III — the total amount of bases up to given temp. (quantity of oil taken 100 ccs). Table XIV gives the particulars of the fractions: — column II — B. P. s; col<sup>n</sup> III — sp. gr. s; col<sup>n</sup> IV — refract. indices (at 15° C); col<sup>n</sup> V — cc of oil. In Table XV are given the percentages of N in fractions: — col<sup>n</sup> II weights of bases taken; col<sup>n</sup> IV average mol. weights (calculat.). The percentage of N decreases up to 215° C and then suddenly rises, above 220° C it decreases again. The bases are probably hydrogenated (or methylated) derivatives of pyridine and quinoline.

**Part IV. Neutral oils.** The fraction 230°—270° C (760 mm) was repeatedly washed with NaOH sol<sup>n</sup>, 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and water. Sp. gr. of the neutral oil 0,868 (at 17° C); flash point — 74° C. Ultimate composition: — C — 84,2%; H<sub>2</sub> — 12,2%; S — 1,3% and O — 2,3%. The dimethyl-sulphate (as most convenient) method was used for separation of paraffines.

Table XVII shews the particulars of fractionation: — col<sup>n</sup> II — B. P. s (under 75 mm pressure); col<sup>n</sup> III — percentage yield of paraffines; col<sup>n</sup> IV — iodine No.s

*Conclusion.* The researches show that Kohtla shale oil stands between crude petroleum and low temperature coal tars.

*Explanation of figures.* № 1, How the shale is quarried in Kohtla. № 2, "Old Oilplant." № 3, "New Oilplant," for treating 200 tons of shale daily (not yet in operation). № 4, Interior of the New Plant.

A

37047

126 750